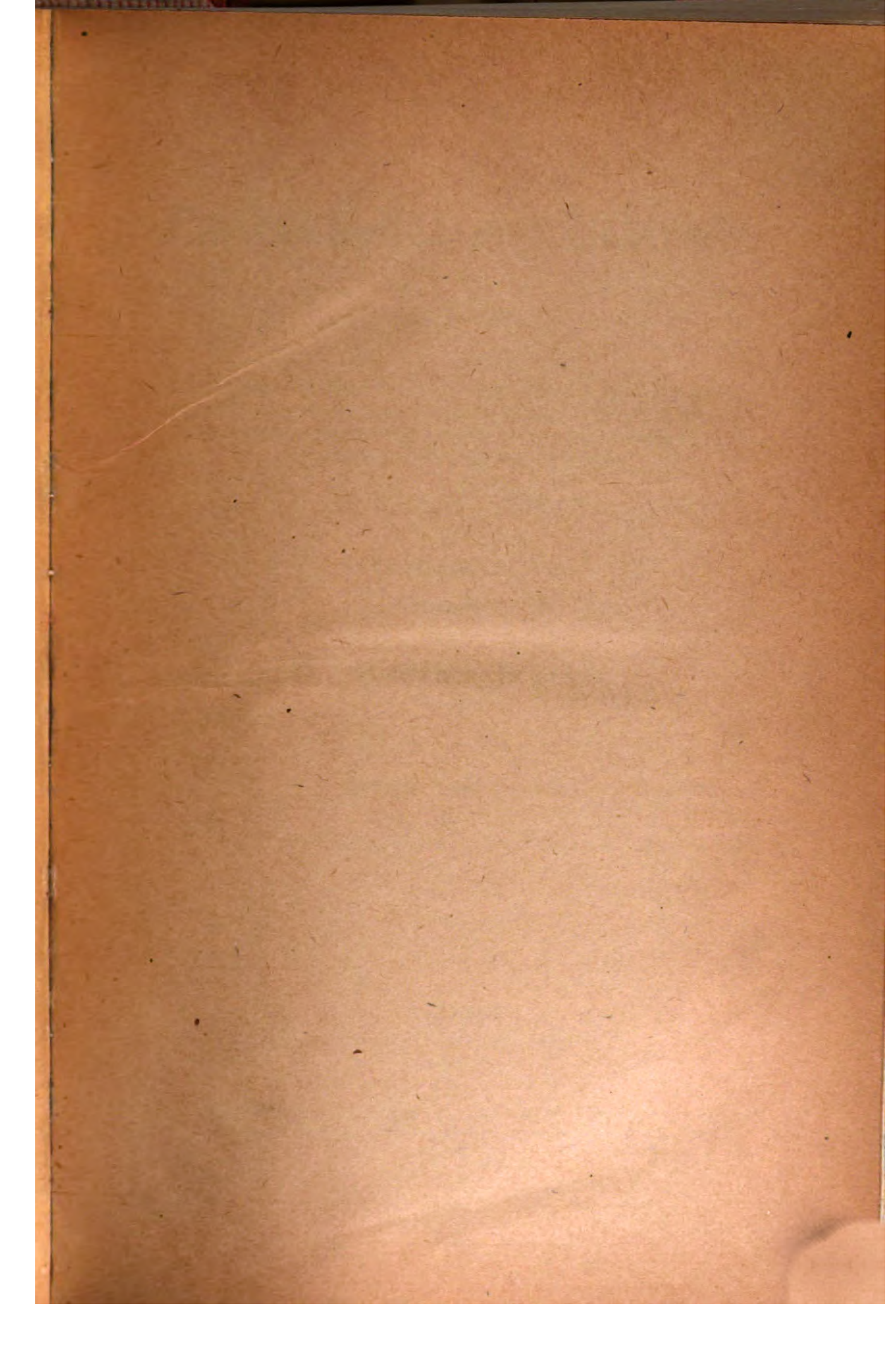








Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **H A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Siebenter Band — 1. Heft
No. 25

Ausgegeben am 12. April 1910.



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1910

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Aachen, Lütticherstr. 189 zu senden.

Inhalt.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Literatur der Elektronik.

Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik erscheint in Heften. 4 Hefte bilden einen Band zum Preise von 20 Mark.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

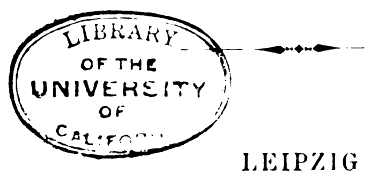
Johannes Stark

in Aachen.

Siebenter Band

1910

Mit 70 Figuren im Text



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1910

Druck von August Pries in Leipzig.

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Literatur der Elektronik.

Jahr

Er

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

7. Band. Jahr 1910. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Erscheinungen beim Durchgange von Röntgenstrahlen[1].

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Charles G. Barkla.**

Die hauptsächlichen Erscheinungen, welche den Durchgang von Röntgenstrahlen durch Materie begleiten, lassen sich in drei Gruppen einteilen: nämlich Absorption, Ionisation und Sekundärstrahlung.

Über diese Gegenstände ist in einzelnen Veröffentlichungen viel geschrieben worden; dabei ist kaum ein Versuch gemacht worden, bekannte Erfahrungstatsachen zu sammeln und zu klassifizieren, oder beobachtete Erscheinungen auf Grund früher entdeckter Gesetze zu erklären. Die Folge hiervon ist, daß die Erscheinungen an Röntgenstrahlen viel verwickelter aussehen, als sie tatsächlich sind.

In der folgenden Arbeit beabsichtige ich, möglichst kurz, und ohne auf experimentelle Einzelheiten einzugehen, eine Zusammenstellung bereits veröffentlichter Tatsachen zu geben, sowie einen Bericht über die Ergebnisse weiterer Versuche und einen Überblick über das gesamte Gebiet des Durchganges von Röntgenstrahlen, und zwar will ich dabei den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Erscheinungen dartun und scheinbare Anomalien erklären. Da die Erscheinungen der Sekundärstrahlung die Grundlage der Einteilung bilden, so sollen sie zuerst behandelt werden.

Sekundäre Röntgenstrahlung.

Es hat sich ergeben, daß Substanzen, die Röntgenstrahlen ausgesetzt sind, zwei verschiedene Arten von sekundären Röntgenstrahlen

1) Vorgetragen in der Philosophical Society zu Cambridge den 17. Mai 1909. — Die Kosten dieser Untersuchungen wurden zum Teil durch eine durch Vermittelung der Royal Society gewährte staatliche Beihilfe gedeckt.

aussenden. Von diesen beiden Arten wird die zerstreute Röntgenstrahlung — eine Strahlung von demselben Durchdringungsvermögen wie die Primärstrahlung —, wie sich herausgestellt hat, ausnahmslos während des Durchganges eines primären Strahlenbündels durch Materie ausgesandt.

Alle Versuche, die über diese Strahlung angestellt worden sind, haben die Theorie der Zerstreuung, die Sir J. J. Thomson [1]) gegeben hat, schlagend bestätigt, und viele von den Ergebnissen haben sich als unmittelbare Folgerungen aus dieser Theorie voraussagen lassen.

Die zweite Art sekundärer Röntgenstrahlung, die von vielen, und vermutlich von allen, Elementen ausgesandt wird, ist eine homogene Strahlung, die nur für das Element charakteristisch ist, von dem sie ausgesandt wird. Im Gegensatz zu der zerstreuten Strahlung ist sie nach allen Richtungen hin gleichmäßig verteilt und zeigt keine Spur von Polarisation bei einem Primärstrahlenbündel, in welchem eine solche Polarisation vorhanden ist. Wie Barkla und Sadler gezeigt haben [2]), wird diese Strahlung nur dann ausgesandt, wenn die erregende Primärstrahlung von durchdringungskräftigerer Art gewesen ist. Weiter ist nachgewiesen worden, daß oberhalb eines gewissen Durchdringungsvermögens der Primärstrahlung die Intensität dieser von einer gegebenen Menge Substanz ausgehenden Sekundärstrahlung der seitens dieses Primärstrahlenbündels in einer dünnen Luftschicht hervorgerufenen Ionisation proportional ist. Da wir keine genaue Methode besitzen, um die Intensitäten von Strahlenbündeln verschiedenen Durchdringungsvermögens miteinander zu vergleichen, so sind wir nicht imstande, die als Sekundärstrahlung dieser Art wieder erscheinenden relativen Mengen der Energie verschiedener Strahlenbündel genau zu bestimmen. Wenn wir indessen als annähernd zutreffend annehmen, daß die Ionisation, die Strahlenbündel gleicher Intensität in einer dünnen Luftschicht hervorrufen, proportional der Absorption dieser Strahlenbündel in Luft ist, so können wir auch sagen, daß oberhalb eines gewissen Durchdringungsvermögens der Primärstrahlung diese Sekundärstrahlung dem Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung in Aluminium proportional ist. Die Beziehung zwischen der Intensität sekundärer homogener Strahlung und der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung kann somit annähernd durch die Kurve II der Fig. 4 dargestellt werden. Ganz unabhängig von der Genauigkeit, mit der die Annahme erfüllt

1) Conduction of Electricity through Gases.

2) Homogeneous Secondary Röntgen Radiations. Phil. Mag. (6), **16**, 550—584, 1908.

wird, bleiben die allgemeinen Züge der Kurve unbestreitbar, nämlich: erstens keine merkliche Intensität, bis die Primärstrahlung durchdringungskräftiger ist; zweitens eine rasche Intensitätszunahme, sobald die Primärstrahlung durchdringungskräftiger wird; drittens eine Intensitätsabnahme, die annähernd, wenn nicht genau, proportional der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung ist. Herr Sadler hat kürzlich [1]) die Kurven eingehend unter derselben Annahme untersucht und dabei eine Reihe homogener Strahlenbündel als Primärstrahlung angewandt; er hat in allen untersuchten Fällen eine Beziehung derselben Art gefunden.

Ich selbst [2]) habe die Sekundärstrahlung untersucht, die seitens einer großen Anzahl von Elementen ausgesendet wird, und habe die prozentische Absorption der Strahlung in einem 0,01 cm dicken Aluminiumblättchen veröffentlicht, wie ich sie auf Grund von Messungen mittels der Ionisationsabnahme in einem 7 bis 8 cm von den strahlenden Elementen entfernten Elektroskope erhalten habe.

Wenn Elemente, deren Atomgewicht zwischen dem des Wasserstoffes und jenem des Schwefels liegt, von einem Röntgenstrahlenbündel von nur mäßigem Durchdringungsvermögen getroffen wurden, so war die von ihnen ausgehende Strahlung, die das Elektroskop erreichte, fast gänzlich eine zerstreute Strahlung, ohne daß die homogene Art erschien. Eine spätere Analyse der von anderen Elementen ausgehenden Strahlungen, die Barkla und Sadler ausgeführt haben, lehrte, daß die von den Elementen zwischen *Cr* und *Ag* ausgehenden Strahlungen praktisch homogene waren und eine Ionisation vom mehrhundertfachen Betrage der Ionisation hervorriefen, welche die von gleichen Massen der leichten Elemente ausgehende zerstreute Strahlung erzeugt. Dieser homogenen Strahlung war eine schwache zerstreute beigemischt.

Ich habe kürzlich die von *Sn*, *Sb* und *J* ausgehenden Strahlungen eingehender untersucht. (Diese Elemente sind als solche verzeichnet worden, die eine Strahlung von variablem Durchdringungsvermögen aussenden.) Es hat sich herausgestellt, daß diese Strahlungen aus einer sehr leicht absorbierbaren Strahlung und einer ihr übergelagerten sehr durchdringungskräftigen homogenen Strahlung bestehen. Die Kurve *B* in Fig. 1 zeigt die Absorption des durchdringungskräftigen Anteiles des Strahlenbündels für die einzelnen Elemente. Die prozentische

1) Transformations of Röntgen Rays. Phil. Soc. Lond., 23. April 1909.
2) Secondary Röntgen Radiations. Phil. Mag. (6) **11**, 812—828, 1906.

Absorption der von diesen Elementen ausgehenden weichen Strahlungen ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden, ist aber in der Kurve *A* in Fig. 1 annähernd angegeben. Eine durchgreifende Analyse der von *W*, *Pl*, *Au*, *Pb*, *Bi* usw. ausgehenden Strahlungen ist zwar noch nicht ausgeführt worden, indessen liegen starke Anzeichen dafür vor, daß die beobachteten Strahlungen seitens dieser Elemente gleichfalls hauptsächlich homogene und für die sie aussendenden Elemente charakteristische Strahlungen sind.

Eine Kenntnis dieser charakteristischen Strahlungen genügt, um die Verschiedenheiten in der Intensität und im Charakter der seitens

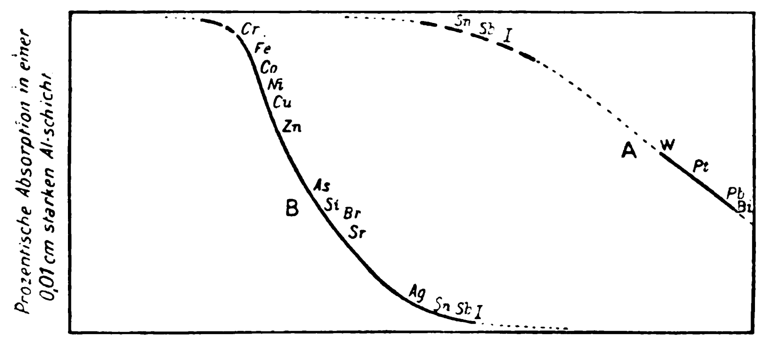


Fig. 1.

——— Ausgezogene Linien verbinden genau bestimmte Punkte.
— — — Gestrichelte Linien gehen durch angenähert bestimmte Punkte.
...... Punktierte Linien sind hypothetisch.

verschiedener Substanzen ausgesandten Sekundärstrahlen sowie die Erscheinungen zu erklären, die eine Reihe von Forschern als Anomalien bei den Erscheinungen der Sekundärstrahlung angesehen haben. So ist beispielsweise die intensive Strahlung, die vom Äthylbromid ausgeht, wenn es einem Strahlenbündel von gewöhnlichem Durchdringungsvermögen ausgesetzt ist, die Strahlung, die durch das Element Brom gegeben ist, ein Element aus der Gruppe jener Stoffe, die homogene Strahlen in beträchtlicher Stärke aussenden, wenn sie einer gewöhnlichen Primärstrahlung ausgesetzt sind. Das verschiedene Verhalten von Zinnchlorid und Methyljodid läßt sich gleichfalls auf Grund der bereits veröffentlichten Ergebnisse für Zinn und für Jod erklären. Die Verschiedenheiten beruhen darauf, daß ein Bündel von Röntgenstrahlen gewöhnlichen Durchdringungsvermögens nur einen kleinen

Anteil von Strahlen mit einem Durchdringungsvermögen enthält, welches das der von *Sn*, *Sb* und *J* ausgehenden durchdringungskräftigen Strahlen übertrifft; somit wird nur ein kleiner Teil der durchdringungskräftigeren Strahlung mit der weicheren charakteristischen Strahlung ausgesandt. Wenn die heterogene Primärstrahlung durchdringungskräftiger wird, so erregt ein größerer Bruchteil des Strahlenbündels die durchdringungskräftige Sekundärstrahlung. Daher nehmen die Intensität der Sekundärstrahlung und das mittlere Durchdringungsvermögen dieser Strahlung rasch zu.

Eine Untersuchung der in Fig. 1 dargestellten Kurven, welche den Zusammenhang zwischen der Absorption der verschiedenen charakteristischen Strahlungen und dem Atomgewichte der strahlenden Substanz darstellen, führt uns zu mehreren wichtigen Schlüssen. Diese charakteristischen Sekundärstrahlungen lassen sich in mehrere Gruppen teilen, dergestalt, daß die den einzelnen Gruppen angehörende Strahlung mit zunehmendem Atomgewichte der strahlenden Substanz durchdringungskräftiger wird. In Fig. 1 habe ich beispielsweise die Gruppen *A* und *B* dargestellt.

Wenn Elemente von niedrigem Atomgewicht charakteristische Sekundärstrahlungen aussenden, die den Gruppen *A* und *B* angehören, so müssen diese Strahlungen außerordentlich weich sein und folglich nur aus einer sehr dünnen Oberflächenschicht der strahlenden Substanz hervorgehen. Infolge dieses Umstandes sowie der Absorption der Strahlung in der Luft vor dem Auftreffen auf das Elektroskop müssen die Wirkungen dieser Strahlungen sehr gering sein. Es hat sich gezeigt, daß *Ca* eine solche weiche Strahlung mit der zerstreuten Strahlung gemischt aussendet, und es haben sich Anzeichen für vom *S* und vom *Al* ausgehende derartige Strahlungen gefunden. Diese Anzeichen sind indessen noch nicht sorgfältig untersucht worden.

Mit zunehmendem Atomgewichte des Elementes wird die charakteristische Strahlung durchdringungskräftiger und erzeugt viel stärkere Ionisation in dem Prüfungselektroskop, welche die Wirkung der zerstreuten Strahlung fast ganz verwischt. Wird das Atomgewicht des Elementes noch höher, so wird die charakteristische Strahlung so hart, daß nur der durchdringungskräftigste Bestandteil eines gewöhnlichen Primärstrahlenbündels sie zu erregen imstande ist. Die Intensität der Sekundärstrahlung nimmt daher ab und die Strahlung wird schließlich unmerklich. Bevor dies eintritt, erscheint jedoch die einer anderen Gruppe angehörende Strahlung in merklicher Intensität und wird schließlich die überwiegende Sekundärstrahlung. Es erscheint sehr

wahrscheinlich, daß andere, diesen ähnliche Gruppen bestehen, denn selbst wenn die Primärstrahlung zu „weich" ist, um die Strahlungen *A* und *B* zu erregen, wird sie absorbiert und bringt Ionisation hervor. Diese Sekundärstrahlungsvorgänge hängen nun, wie wir weiter unten sehen werden, mit den Erscheinungen der Absorption und der Ionisation zusammen. Die hypothetischen Gruppen von Strahlungen, die weicher sind als die der Gruppe *A*, wollen wir mit dem Buchstaben *X* bezeichnen.

Absorption.

Eine Anzahl Forscher haben Versuche über die Absorption von Röntgenstrahlen angestellt. Da aber die Kenntnis der sekundären Röntgenstrahlen fehlte, und da die untersuchten Strahlenbündel heterogener Natur waren, so war an den Versuchsergebnissen kaum ein regelmäßiges Verhalten zu beobachten.

Den Zusammenhang zwischen der Absorption der Röntgenstrahlen und der seitens der absorbierenden Substanz ausgesandten Sekundärstrahlung haben zuerst Barkla und Sadler in einer Arbeit mit dem Titel „Homogeneous Secondary Röntgen Radiations" dargetan. Die Gesetze, welche die Absorption der Röntgenstrahlen beherrschen, sind vor kurzem ausführlicher untersucht worden[1]). Die Hauptzüge, die bei der Untersuchung zutage traten, werden durch die Kurve IV der Fig. 4 wiedergegeben. Daselbst ist die Absorption in einem gegebenen Elemente als Ordinate und die Absorption in *Al* als Abszisse gezeichnet.

Bei allen untersuchten absorbierenden Substanzen — *C*, *Mg*, *Fe*, *Cu*, *Zn*, *Ag*, *Sn*, *Pt*, *Au* — besteht eine angenäherte Proportionalität zwischen den Absorptionskoeffizienten für eine Substanz, die wir *R* nennen wollen, und für *Al*, und zwar innerhalb eines weiten Härtebereichs. Diese angenäherte Proportionalität gilt, bis die Primärstrahlung durchdringungskräftiger wird als die für die absorbierende Substanz *R* charakteristische homogene Strahlung. Dann beginnt die Absorption immer rascher zu wachsen, bis sie nach Erreichung eines Maximums sich wieder der Proportionalität mit der Absorption in *Al* zu nähern beginnt; das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten ist aber jetzt weit größer als zuvor. So zeigte es sich, daß die Zunahme der Absorption bei demselben Punkte beginnt, bei dem zuerst die sekundäre homogene Strahlung ausgesandt wurde. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Intensität der Sekundärstrahlung wird durch die Kurven IV

1) The Absorption of Röntgen Rays. Phil. Mag., Mai 1909.

und II der Fig. 4 veranschaulicht. Der Bereich des Durchdringungsvermögens, über den sich die Versuche erstreckten, geht von der charakteristischen Strahlung für *Cr* $\left(\frac{\lambda}{\varrho} \text{ in } Al = 136\right)$ bis zu der charakteristischen Strahlung für *Ag* $\left(\frac{\lambda}{\varrho} \text{ in } Al = 2{,}5\right)$. Ein Vergleich mit

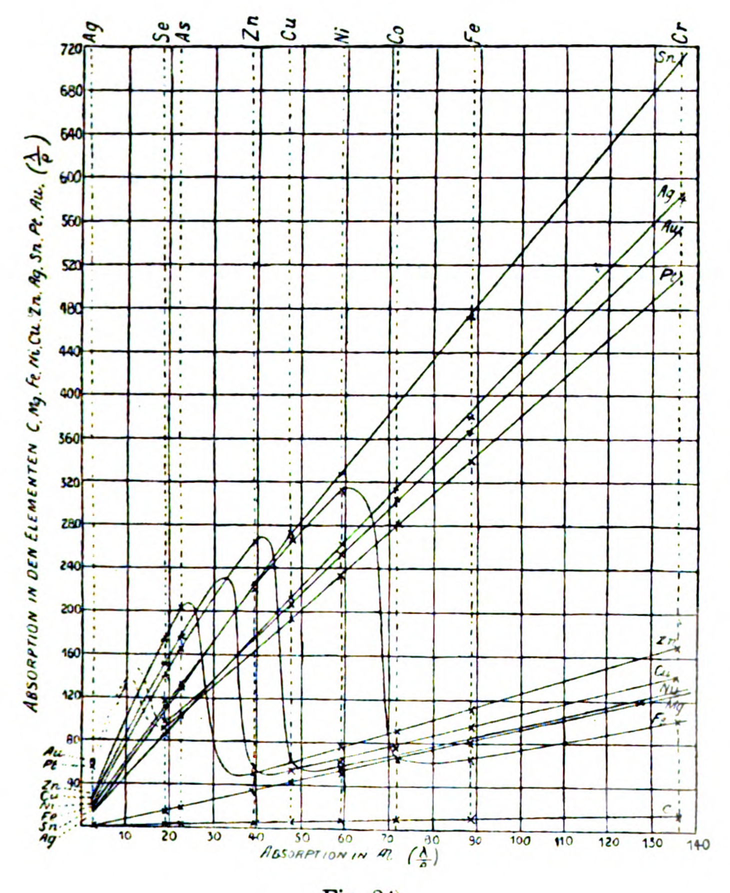


Fig. 2[1]).

der Fig. 2 lehrt daher, daß alle Elemente, die eine charakteristische Strahlung innerhalb dieser Grenzen besitzen, denselben Charakter der

1) Diese Figur ist der Arbeit „The Absorption of Röntgen Rays" von Barkla und Sadler entnommen.

Absorptionskurve aufweisen. Sämtliche Elemente, die keine charakteristische Strahlung mit einem innerhalb dieser Grenzen liegenden Durchdringungsvermögen aussandten, lieferten Absorptionskurven ohne irgendwelche besondere Abweichung von der angenäherten Proportionalität. Es ist indessen wichtig, mehrere Eigentümlichkeiten der Kurven zu erwähnen. Die Gestalt der Kurve für solche Primärstrahlungen, die beträchtlich durchdringungskräftiger waren, als es für die Erzeugung der charakteristischen Sekundärstrahlung erforderlich ist, näherte sich der Gestalt unmittelbar vor dem plötzlichen Anstieg der Absorption, ein Zeichen für die Möglichkeit, daß ein ähnlicher Anstieg der Absorption bei einer viel weicheren Strahlung aufgetreten ist.

Weiter — und dies ist ein Punkt von höchster Wichtigkeit — folgen die Koeffizienten der Massenabsorption für eine gegebene Strahlung dem Atomgewichte der absorbierenden Substanz, wenn die entsprechenden Strahlungen erregt werden.

Benutzt man beispielsweise die sehr weiche Strahlung von *Cr*, so stehen die Werte von $\frac{\lambda}{\varrho}$ in *C*, *Mg* und *Al* in der Reihenfolge der Atomgewichte; es findet aber ein Schritt rückwärts statt für die Elemente *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn*, *Ag*, *Sn*, weil bei diesen die Strahlung der Gruppe *B* nicht erregt wird, und ein weiterer Schritt rückwärts findet statt bei *Pt* und *Au*, weil bei diesen die Strahlung *A* nicht erregt wird. Wenn indessen die Primärstrahlung genügend durchdringungskräftig ist, um die Strahlung *B* in *Fe*, *Ni*, *Cu*, *Zn* zu erregen, so nehmen diese Elemente ihren richtigen Platz ein. Eine Strahlung, die durchdringungskräftig genug gewesen wäre, um die Strahlung *B* in *Ag*, *Sn*, *Pt*, *Au* zu erregen, gelangte nicht zur Anwendung; wenn aber die Strahlung durchdringungskräftig genug war, um die Strahlung *A* in *Pt* und *Au* zu erregen, so nehmen diese ihren richtigen Platz gegenüber *Ag* und *Sn* ein.

So zeigen die Kurven I, II, III der Fig. 3 die Beziehung zwischen der Absorption in verschiedenen Elementen und dem Atomgewicht des absorbierenden Elementes für drei verschiedene Strahlungen. Die Kurve I wurde unter Verwendung der sehr weichen homogenen Strahlung von *Cr* $\left(\frac{\lambda}{\varrho} \text{ in } Al = 136\right)$ gewonnen, die Kurve II mit der ziemlich weichen homogenen Strahlung von *As* $\left(\frac{\lambda}{\varrho} \text{ in } Al = 22{,}5\right)$, die Kurve III mit der ziemlich durchdringungskräftigen Strahlung von *Ag* $\left(\frac{\lambda}{\varrho} \text{ in } Al = 2{,}5\right)$.

Aus diesen Ergebnissen ersehen wir sonach, daß die Absorption einer homogenen Strahlung in Elementen von verschiedenem Atomgewichte eine periodische Funktion, aber im allgemeinen eine steigende Funktion des Atomgewichts ist. Die Beobachtungen sind zwar nicht an einer genügenden Anzahl von Elementen angestellt worden, um die

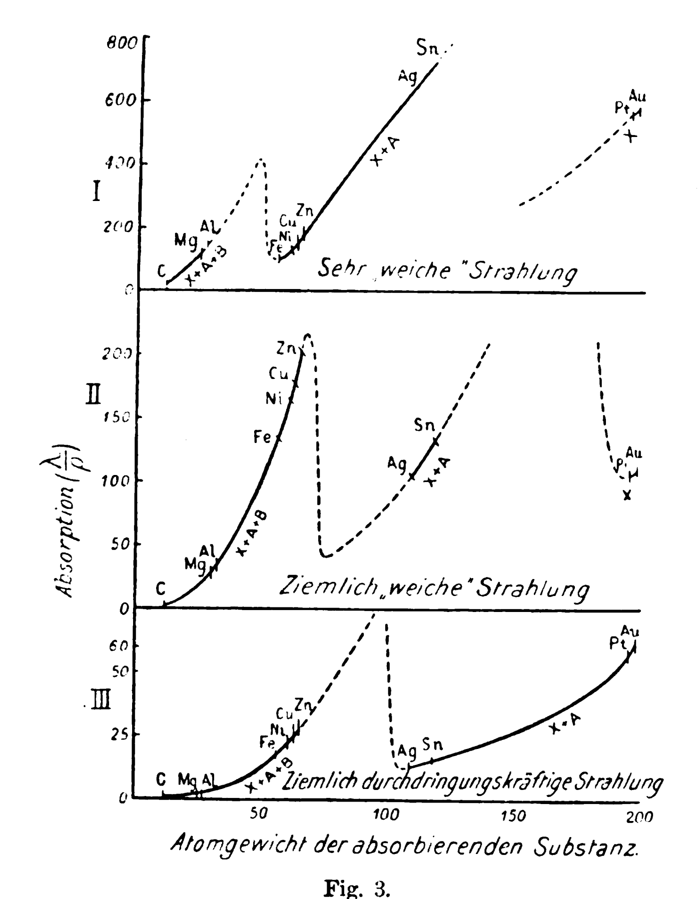


Fig. 3.

Die Buchstaben *X*, *A*, *B* bezeichnen die erregten charakteristischen Sekundärstrahlungen.

genaue Beziehung zwischen Absorption und Atomgewicht der absorbierenden Substanz für irgendein bestimmtes homogenes Strahlenbündel erhalten zu können, aber immerhin haben wir auf Grund der Beobachtung der Absorption anderer homogener Strahlenbündel verschie-

dene Teile ähnlicher Kurven erhalten und ihre Gestalt in den diskontinuierlichen Kurven der Figur wiedergeben können.

Ionisation.

Eine Prüfung der Ergebnisse, welche verschiedene Beobachter hinsichtlich der seitens der Röntgenstrahlen in Gasen hervorgerufenen Ionisation erhalten haben, lehrte, daß diese Vorgänge aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls mit den Erscheinungen der sekundären Röntgenstrahlung zusammenhängen, und daß die zahlreichen scheinbaren Unregelmäßigkeiten sich auf Grund von Gesetzen erklären lassen, die den für die Absorption gefundenen ähnlich sind. Ich habe daher Veranlassung genommen, eine Untersuchung der Ionisation in Angriff zu nehmen, die in verschiedenen Gasen seitens homogener Strahlungsbündel von beträchtlich verschiedenem Durchdringungsvermögen hervorgerufen wird. Die Strahlungen, die ich verwandte, waren die homogenen Strahlungen von *Fe*, *Cu*, *Zn*, *Br*, *Sr*, *Ag*, *Sn*, *Sb*; ihre Absorbierbarkeit variiert in der Weise, wie es die Kurve *B* in Fig. 1 zeigt.

Die untersuchten Gase und Dämpfe waren Luft, O, CO_2, SO_2, C_2H_5Br, $SnCl_2$, CH_3J.

Die Ergebnisse der Vorversuche lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Gas	Bereich des Durchdringungsvermögens der Strahlung	Ergebnisse
O	Strahlung von *Fe* bis Strahlung von *Ag*	Ionisation annähernd proportional der Ionisation in Luft
CO_2	dasselbe	dasselbe
SO_2	dasselbe	dasselbe
C_2H_5Br	Strahlung von *Fe* bis Strahlung von *Br*	dasselbe
	Strahlung von *Br* bis Strahlung von *Sn*	Nahezu zehnfach größeres Ionisationsverhältnis
$SnCl_2$	Strahlung von *Fe* bis Strahlung von *Sn*	Ionisation annähernd proportional der Ionisation in Luft
	Strahlung von *J* bis Strahlung von *Sn*	Beträchtlich größeres Ionisasationsverhältnis
CH_3J	Strahlung von *Fe* bis Strahlung von *Ag*	Ionisation annähernd proportional der Ionisation in Luft [Keine, oder nur sehr geringe allmähliche Änderung.]

Die Ergebnisse müssen mit den Ergebnissen der Versuche über Sekundärstrahlung und Absorption zusammenhängen. Kohlenstoff, Stick-

stoff, Sauerstoff und Schwefel, also Elemente in der Gruppe, in welcher eine merkliche homogene Strahlung innerhalb dieses Härtebereichs nicht nachgewiesen worden ist, und in welcher Proportionalität der Absorption innerhalb dieses Härtebereichs herrscht, diese Elemente zeigen hier ebenfalls Proportionalität der Ionisation.

Äthylbromid und Zinnchlorid zeigen eine ähnliche Proportionalität der Ionisation, bis die Strahlung durchdringungskräftiger wird als die charakteristische Strahlung von *Br* bzw. *Sn*. Bei durchdringungskräftigeren Strahlungen nahm das Ionisationsverhältnis gerade da zu, wo die Sekundärstrahlung in *Br* und *Sn* erregt zu werden anfing und die Absorption zuzunehmen begann.

Methyljodid, das einer Strahlung von höherem Durchdringungsvermögen, als es für Jod charakteristisch ist, nicht ausgesetzt wurde, zeigte gleichfalls annähernd dieselbe Proportionalität der Ionisation.

Wir sehen uns somit zu dem Schlusse geführt, daß wie bei der Sekundärstrahlung und der Absorption der Wendepunkt der Kurven, die den Zusammenhang zwischen Ionisation und Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung darstellen, gerade an der Stelle liegt, wo die Primärstrahlung durchdringungskräftiger wird als die für die durchstrahlte Substanz oder für eines der Elemente, aus denen diese durchstrahlte Substanz zusammengesetzt ist, charakteristische Strahlung.

Allgemeine Diskussion.

Somit lassen sich die verschiedenen Erscheinungen in der Weise zueinander in Beziehung setzen, wie es das Schema der Fig. 4 zeigt.

Die Linie I stellt die Absorbierbarkeit der Sekundärstrahlung dar, die für ein Element — wir wollen es *R* nennen — charakteristisch ist.

Die Kurve II zeigt angenähert die Beziehung zwischen der Intensität der Sekundärstrahlung von *R* und der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung, gemessen in *Al*.

Die Kurve III zeigt die Beziehung zwischen der Ionisation in *R* und der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung, gemessen in *Al*.

Die Kurve IV zeigt die Beziehung zwischen der Absorption in *R* und der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung, gemessen in *Al*.

Die Kurven II und III beruhen auf der Annahme, daß die Ionisation in Luft der Absorption in Luft für Strahlen verschiedenen Durchdringungsvermögens proportional ist. Die wichtigen Eigentümlichkeiten stehen außer Zweifel; die genaue Figur ist indessen davon abhängig, wie genau diese Annahme zutrifft.

Es besteht somit ein inniger Zusammenhang zwischen der Absorp-

tion einer Primärstrahlung in einer Substanz, der Ionisation in der absorbierenden Substanz (wenn sich diese im gasförmigen Zustande befindet) und der Intensität der von der absorbierenden Substanz ausgehenden Sekundärstrahlung. Diese Größen sind periodische Funktionen des Durchdringungsvermögens der Primärstrahlung und steigen und fallen alle drei miteinander. Wir haben zwar noch für keine Substanz zwei vollständige Perioden erhalten, aber das Verhalten verschiedener Substanzen bietet sehr starke Anzeichen dafür, daß wir bei Verwendung einer Primärstrahlung von genügend weitem Härtebereich mindestens

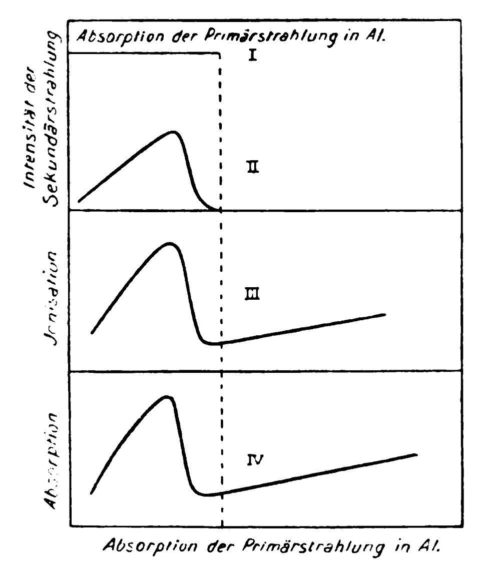


Fig. 4.

mehrere Maxima und Minima werden erhalten können. Die Periodizität der Intensität der Sekundärstrahlung ist nicht nur eine solche der Intensität, denn jede neue Periode liefert eine charakteristische Strahlung von anderem Durchdringungsvermögen.

Es sind noch nicht genügend Versuche ausgeführt worden, um feststellen zu können, ob die Periodizität eine reine Periodizität im Verhalten eines Systems im Atom ist, oder ob sie von verschiedenen Systemen herrührt, die sich ähnlich verhalten, wenn sie Primärstrahlungen von verschiedenem Durchdringungsvermögen ausgesetzt sind. Dem sei nun, wie ihm wolle; jedenfalls zeigen die Versuche über Sekundärstrahlung, daß es verschiedene charakteristische Strahlungen

gibt; die Versuche über Ionisation zeigen, daß es verschiedene Ionisationen gibt, und daß mit einer Strahlung nur ein Teil der Gesamtionisation zusammenhängt; die Versuche über Absorption zeigen, daß es verschiedene Absorptionsvorgänge gibt, und daß mit einer Strahlung nur ein Teil der Gesamtabsorption zusammenhängt.

Vielleicht sollte ich darauf hinweisen, daß gerade weil die mit einer Substanz zusammenhängende Absorption, Ionisation und Sekundärstrahlung periodische Funktionen der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung sind, diese drei Größen auch periodische Funktionen des Atomgewichtes der einem bestimmten Primärstrahlenbündel ausgesetzten Substanz sind.

Es bleiben noch viele Versuche auszuführen, ehe wir irgendeine Theorie über die eigentlichen Vorgänge aufstellen können, die beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Materie verlaufen. Es ist indessen der Mühe wert, darauf hinzuweisen, daß wenn ein elektromagnetischer Impuls, in dem die elektrische Kraft vom vorderen bis zum hinteren Ende des Impulses gleichförmig ist, über eine Anzahl unabhängiger Elektronen mit einer bestimmten Schwingungsperiode hingeht, daß dann die Absorption eine periodische Funktion der Breite des Primärimpulses sein muß. Der Absorptionskoeffizient ließe sich in der Form

$$\lambda = \frac{\mu N e^2}{\pi m} \frac{\delta^2}{d} \left[1 - \cos 2\pi \frac{d}{\delta}\right]$$

schreiben. Hier ist d die Breite des Primärimpulses und δ die Wellenlänge der seitens der freischwingenden Elektronen ausgesandten Strahlung; N ist die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit, e und m sind die Ladung und die Masse eines Elektrons. Diese Formel würde eine Absorptionskurve von ungefähr derselben Form geben, wie die hier wiedergegebenen und würde ebenfalls eine Periodizität zeigen. Wir haben nun keine Methode zur Messung der Impulsbreite und wissen nichts über die Kraftverteilung im Impulse; wir können daher die experimentell gefundene Kurve mit dieser nicht streng vergleichen.

Weiter wäre darauf hinzuweisen, daß bei einem primären Impulse, in welchem die Kraft allmählich von Null an bis zu einem Maximum wächst und dann wieder allmählich auf Null sinkt, die Periodizität und erst recht die Absorption breiterer Impulse praktisch verschwinden werden. In diesem Falle würden wir die Periodizität durch die Annahme erklären müssen, daß in demselben Atom verschiedene absorbierende, strahlende und ionisierbare Systeme vorhanden sind.

Der Zusammenhang zwischen Absorption, Ionisation und Intensität der Sekundärstrahlung dürfte sich leicht erklären lassen. Erst nach einer solchen Absorption von Energie werden Elektronen aus einem Atome fortgeschleudert und Ionisation erzeugt werden (sowohl als primärer wie auch als sekundärer oder späterer Effekt dieser Ausschleuderung). Die Störung in dem Atom wird einen für das Atom charakteristischen elektromagnetischen Impuls erregen.

Es erscheint aus mehreren Gründen sehr unwahrscheinlich, daß das spätere Bombardement anderer Atome seitens ausgestoßener Elektronen eine merkliche sekundäre Röntgenstrahlung hervorbringt. Es hat sich herausgestellt, daß die Ausstoßungsgeschwindigkeit von dem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung abhängig ist, welche diese Ausstoßung verursacht; das würde auch für den Charakter der durch diese verursachten sekundären Röntgenstrahlung gelten. Das steht aber im Widerspruch mit den Erfahrungstatsachen. Ferner würde der Zusammenhang zwischen dem Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung, das erforderlich ist, um eine bestimmte Sekundärstrahlung hervorzubringen, und dem Durchdringungsvermögen dieser Strahlung sehr schwer zu erklären sein. Schließlich scheinen vorläufige Versuche über die Sekundärstrahlung von Legierungen anzudeuten, daß das Bombardement einer zweiten Substanz seitens der ausgeschleuderten Elektronen keine Änderung im Charakter der erzeugten Sekundärstrahlung hervorruft. Der Punkt, der am schwersten zu erklären ist, ist die Tatsache, daß die Primärstrahlung eben durchdringungskräftiger sein muß als die für die ihr ausgesetzte Substanz charakteristische Sekundärstrahlung, damit diese Strahlung erregt wird. Dieses Gesetz scheint eine Erweiterung des Stokesschen Gesetzes für die Fluoreszenz zu bilden, der die sekundäre charakteristische Strahlung verwandt ist.

Die Genauigkeit, mit der das Gesetz befolgt wird, und die auffallende Ähnlichkeit zwischen den verschiedenen Absorptionskurven weisen auf eine bestimmte Struktur der Impulse und auf das Fehlen von allem hin, was einer Änderung in der Struktur der Impulse entsprechen würde.

Da der Ausstoßung von Elektronen eine Energieabsorption vorausgehen muß, so dürfen wir erwarten, zu finden, daß die Intensität der Korpuskularstrahlung mit der Absorbierbarkeit der Primärstrahlung in derselben Weise zusammenhängt wie die Röntgenstrahlung, mit der Ausnahme, daß sich die Geschwindigkeit mit dem Durchdringungsvermögen des Primärstrahlenbündels ändern wird, wie Innes gefunden hat.

Ein ausführlicher Bericht über diese Versuche und eine gründlichere Diskussion sollen später veröffentlicht werden.

Liverpool.

(Nach Proc. Cambridge Phil. Soc. **15**, 257—268, 1909 übersetzt von **Max Iklé**.)

(Eingegangen 26. Dezember 1909.)

Der Äther.

Von **Norman Campbell.**

§ 1. Der Ätherbegriff in der modernen Physik ist abnorm und unzulänglich. Aus den Werken einiger Autoren möchte man den Eindruck gewinnen, als ob der Begriff zu keiner Zeit eine tiefere Bedeutung gehabt hätte und als ob er niemals einwandfreier begründet gewesen sei. Andere dagegen haben mit der Anwendung des Begriffes vollständig gebrochen; sie sehen in ihm nur ein Hindernis für die Weiterentwicklung. Und dieser Unterschied in den Ansichten ist von etwas anderer Art als nahezu alle die früheren Meinungsverschiedenheiten, welche die wissenschaftliche Welt bewegten. Die aufgeworfene Frage hatte ursprünglich nicht die Bedeutung, in experimenteller Beziehung aufklärend zu wirken, oder die wesentlichsten Züge zu ihrer Deutung schon in sich zu enthalten. Ohne Zweifel beruht die Unzufriedenheit mit dem „Äther" großenteils in den neueren Theorien der atomistischen Natur der Strahlung und in dem Nachweis, daß das Relativitätsprinzip eine gleichwertige Begründung der elektromagnetischen Theorie ermöglicht; es ist jedoch klar, daß solche Theorien weder einen hinlänglichen noch einen notwendigen Grund für das Aufgeben eines Begriffes liefern. Sir J. J. Thomson, derjenige, welcher zuerst eine atomistische Theorie der Strahlung schuf, und zwar jene, welche am weitesten geht, hat einen großen Teil seiner Präsidentenrede vor der British Association der Beschreibung der Eigenschaften des Äthers gewidmet; andererseits hoffe ich, zeigen zu können, daß eine Betrachtung von Vorstellungen, die ebenso alt sind wie die Elemente der Elektrostatik, zu schwerwiegenden Zweifeln an der Nützlichkeit jenes Begriffes führen können. Wenn beide Seiten dazu gebracht werden könnten, ihre Ansichten im einzelnen darzulegen, so würde sich ergeben, daß der Unterschied zwischen ihnen die grundlegenden Prin-

zipien viel mehr angeht als die mehr speziellen Probleme der Beobachtung und Anschauung. Und in der nicht geringen Abneigung, welche in wissenschaftlichen Kreisen oftmals herrscht, über die wesentlichen Grundlagen einer Disziplin zu diskutieren, ist es vielleicht begründet, daß der Ätherbegriff bis jetzt so wenig direkt angegriffen oder verteidigt wurde. Die folgenden Bemerkungen mögen einigermaßen dazu beitragen, dieses wichtige Problem seiner ganzen Ausdehnung nach gründlich zu studieren [1]).

§ 2. Fragen wir uns zuerst, was mit dem Worte „Äther" gemeint ist, und warum es seinerzeit geprägt wurde. Nahezu die einzige Definition des Begriffes, welche ich kenne, ist jene, welche der verstorbene Lord Salisbury aufstellte; er beschrieb den Äther als „den Träger des Zeitwortes ‚schwingen'" („the subject of the verb ‚to undulate'"). Es ist nicht unmittelbar klar, warum dieses Zeitwort einen besonderen Träger erheischt; aber ein klein bißchen Überlegung wird uns ein Beispiel ausfindig machen lassen, das wenigstens auf den ersten Anblick plausibel ist. Das Prinzip der Erhaltung der Energie ist vielleicht der einzige Satz, welcher von allen Physikern als eine notwendige Grundlage ihrer Wissenschaft anerkannt ist; fürs erste möchte es scheinen, daß die Aufrechterhaltung dieses Prinzips irgendeinen solchen Begriff wie den des Äthers notwendig macht. Ein Körper möge einem anderen, dessen Temperatur niedriger ist, Energie zustrahlen; beide Körper seien durch einen endlichen Zwischenraum getrennt; dann vergeht eine endliche Spanne Zeit, während welcher vom ersten Körper Energie abgegeben wird, ohne daß der zweite Körper an Energie gewinnt. Wenn man nun die Energie während dieser Zwischenzeit nicht ganz und gar als verloren ansehen will, so könnte es scheinen, daß man die Annahme machen muß, dieser Energiebetrag sei von einem dritten Körper aufgenommen worden, welcher weder die Strahlungsquelle noch der Strahlungsempfänger ist. Und jener Körper, welcher als Träger der Schwingungsenergie des Lichtes aufgefaßt wird, ist der Äther.

Die Entwicklung der elektromagnetischen Lichttheorie hat zu der Ansicht geführt, daß die Strahlungsenergie im wesentlichen von der gleichen Natur ist wie jene Energie, welche rings um einen elektrisch geladenen Körper lokalisiert ist, sei er in Ruhe oder in Bewegung. Der Äther wird aufgefaßt als der Träger nicht nur der Strahlungs-

1) Es sei darauf hingewiesen, daß die Beweisführung der Hauptsache nach in Kap. XIV der „Modern Electrical Theory" (Cambridge 1907) und in einem Artikel in der „New Quarterly Review" Nr. 3 enthalten ist.

energie, sondern auch jeder Form von elektromagnetischer Energie; wir können ihn einfach definieren „als jenen Körper, in welchem elektromagnetische Energie lokalisiert ist“.

Diese Art von Definition wird zweifelsohne nicht von allen als ausreichend anerkannt werden; sie wird jedoch für unsere Zwecke genügen; denn sie lenkt die Aufmerksamkeit nachdrücklich auf das, was an dem Begriffe „Äther“ charakteristisch ist, wie der Begriff allgemein verstanden wird, und die Besprechung desselben ist ja unsere gegenwärtige Aufgabe.

§ 3. Eine Definition ist selbstverständlich kein Lehrsatz und sie kann weder wahr noch falsch sein. Eine Theorie kann man immer mit den Beobachtungen in Einklang bringen — welche Definition eines wissenschaftlichen Begriffes auch immer angenommen wurde — dadurch, daß man die Sätze, welche sie betreffen, geeignet wählt. Aber tatsächlich sind in den Naturwissenschaften ebenso wie in anderen Disziplinen die Sätze gewöhnlich älter als die Definitionen, obgleich sie logischerweise diesen erst folgen sollten. Die Sätze werden gewählt wegen ihrer Einfachheit, oder deswegen, weil sie für die mathematische Behandlung geeignet sind, oder aus irgendeinem ähnlichen Grunde, und die erste Forderung, welche an die Definitionen der Begriffe, die in den Sätzen vorkommen, gestellt werden müssen, ist die, daß sie so sein müssen, daß sie die Sätze wahr machen. (Ein deutliches Beispiel für einen solchen Prozeß bietet der Begriff: „ein vollkommenes Gas“.)

Was den Äther anbetrifft, so werden die Sätze, welche wahr sein müssen, durch die 6 Gleichungen von Maxwell dargestellt; die Definition des Äthers muß so gewählt werden, daß diese Sätze wahr sind, wenn die Beziehungsachsen „im Äther festgehalten werden“. Stellt es sich aber heraus, daß jene Gleichungen nach angenommener Definition nicht wahr sind, wenn die Beziehungsachsen „im Äther festgehalten werden“, dann wollen wir kühn sagen, daß die Definition falsch ist, obgleich streng genommen die Unrichtigkeit den Gleichungen zugeschrieben werden müßte. Für unsere Untersuchung ist es zweckmäßig, ohne daß der allgemeinen Gültigkeit Eintrag getan wird, wenn wir das System jener Gleichungen durch eine einzige einfache Folgerung ersetzen, welche sich aus ihnen ergibt, nämlich durch folgende: Eine elektrische Ladung e, welche sich mit einer Geschwindigkeit u gegenüber den Beziehungsachsen bewegt, ist gleichwertig einem Stromelement von der Stärke eu, wobei die Richtung des Stromelementes mit der Bahn der Ladung zusammenfällt.

§ 4. Fürs erste mag man glauben, daß dieser Satz durch die Definition des Äthers, wie sie oben entwickelt wurde, nicht unwahr gemacht werden könnte; wir müssen aber unser Augenmerk richten auf die ersten Worte der Definition — „der Körper“ — und auf die Bedingung, welche jener Satz enthält, daß die Beziehungsachsen „in dem Äther festgehalten werden“. Die Behauptung, daß der Äther „der Körper . . .“ ist, ruft ohne Zweifel die Vorstellung wach — und es wurde ihr auch allgemein dieser Sinn beigelegt —:

1. daß der Äther sich verhält wie ein Stück eines festen Körpers, insoweit, als die relative Bewegung seiner Teilchen in Betracht gezogen wird;

2. daß seine Teilchen keine relative Bewegung haben, ausgenommen inwieweit er durch die Schwingungen gestört ist. welche ihn durchsetzen;

3. daß die Bewegung eines Körpers in bezug auf den Äther eindeutig bestimmt ist und daß sie im allgemeinen von der Bewegung dieses Körpers in bezug auf irgendein materielles System unabhängig ist.

Bis in die jüngste Zeit schien die Annahme nahezu allgemein verbreitet zu sein, daß die Geschwindigkeit, zu welcher die magnetische Wirkung einer bewegten Ladung proportional ist, nicht seine Geschwindigkeit gegenüber irgendeinem materiellen System ist, sondern gegenüber einem System, das von allen materiellen Körpern unabhängig ist, das durch das ganze All ausgedehnt ist, das ferner keine relative Bewegung zwischen seinen Teilen besitzt. Daß ein solcher Satz zweifelhafter Natur ist, das wird nicht bestritten werden, wenn es ausdrücklich dargetan wird. Ich will hier zeigen, daß jener Satz auch seiner inneren Natur nach so wenig wahrscheinlich ist, daß er nicht einen Augenblick angenommen worden wäre, wenn das nicht wegen der unglücklichen Erfindung eines so anziehenden Wortes wie „der Äther“ geschehen wäre. Es scheint mir sicher zu sein, daß eines der schwierigsten Probleme der modernen Physik niemals aufgetaucht wäre, wenn das Wort „der Äther“ durch ein Wort im Plural ersetzt worden wäre, oder wenn in der oben gegebenen Definition an die Worte: „der Äther ist jener Körper“ noch die Worte: „oder sind jene Körper“ angefügt worden wären.

§ 5. Die Worte: Achsen, „festgehalten in dem Äther“ rufen die Vorstellung wach, daß ein materielles System sich in bezug auf den Äther bewegt, oder umgekehrt, daß der Äther sich in bezug auf den materiellen Körper bewegt. Wir wollen untersuchen, was unter einer solchen Geschwindigkeit des Äthers verstanden sein kann. Wenn wir von der Geschwindigkeit eines materiellen Körpers A in bezug auf

einen Körper B sprechen, so wird eine von den zwei Definitionen des Wortes „Geschwindigkeit" stillschweigend zugrunde gelegt, je nachdem die Körper fest oder flüssig sind. Im ersteren Falle ist die Geschwindigkeit der Betrag, um welchen sich die Entfernung eines Punktes auf A von einem Punkte auf B in der Zeiteinheit ändert; hierbei soll der Punkt auf A und der Punkt auf B durch charakteristische Eigenschaften identifiziert sein [1]), welche ihn von benachbarten Punkten auf dem gleichen Körper deutlich zu unterscheiden gestatten. Im zweiten Falle bedeutet das Wort Geschwindigkeit den Betrag der Verschiebung (Strömung) des Körpers (dem Volumen nach gemessen) durch die Einheit des Querschnittes. Es wird wahrscheinlich zugestanden werden, daß die letztere Definition im Falle des Äthers nicht anwendbar ist. (Diese Definition ist mit der ersteren, welche die Grunddefinition darstellt, nur durch unsere Annahme von quasi festen Molekülen verknüpft.) Die erstere Definition aber scheint anwendbar zu sein. Wir betrachten nun den einfachen Fall, daß zwei oder mehr elektrisch geladene Körper sich mit verschiedenen, aber gleichbleibenden Geschwindigkeiten in bezug auf einen Beobachter bewegen. Um jeden Körper herum ist elektrostatische Energie in dem Äther lokalisiert. Die Lagen der Teile des Äthers, welche bestimmte Beträge von Energie (zu einem und demselben Körper gehörig) enthalten, werden in bezug auf jeden anderen solchen Teil oder in bezug auf die geladenen Kerne durch die Bewegung nicht geändert. Wenn der Äther der Körper ist, in welchem elektrische Energie lokalisiert ist, so scheint es naheliegend und einfach zu sein, Punkte in dem Äther durch die Energiebeträge, welche in ihnen enthalten sind, zu identifizieren, wie es durch die Definition der Geschwindigkeit verlangt ist. Dann würde die Geschwindigkeit des Äthers in bezug auf den Beobachter verschieden sein, je nachdem das eine oder andere der geladenen Teilchen ins Auge gefaßt wird, und zwar würde die Geschwindigkeit des Äthers in jedem Falle die gleiche sein wie die Geschwindigkeit des entsprechenden geladenen Körpers in bezug auf den Beobachter.

§ 6. Das ist, glaube ich, die einfachste und naheliegendste Ansicht, welche direkt zum Relativitätsprinzip führt; dieses würde auch schon angenommen worden sein, wenn das Wort „Äther" nicht im Singular gebraucht worden wäre. „Wenn es nur einen Äther gibt", so wurde eingewendet, „so kann er in bezug auf irgendeinen Beobachter nicht mehr als eine Geschwindigkeit haben; wir müssen deshalb an-

1) Vergleiche die Nachschrift am Ende dieser Abhandlung.

nehmen, daß einzelne Teile vom Äther durch die Energie, welche in ihnen vorhanden ist, nicht identifiziert werden können. Wir müssen weiter vermuten, daß die Energie sich durch den Äther bewegt, indem sie von einem Teil auf einen anderen übertragen wird mit einer Geschwindigkeit, welche mit der Geschwindigkeit des Äthers selbst nichts zu tun hat". Diese Ansicht vertreten meines Erachtens nach diejenigen, welche vom Äther schreiben; wir wollen sehen, wohin uns diese Ansicht führt.

§ 7. Folgendes ist sofort klar: Wenn es nicht erlaubt ist, eine Stelle im Äther durch die Energie, welche dort lokalisiert ist, zu identifizieren, so ist ein anderes Mittel zur Identifizierung nicht beizuschaffen. Alle optischen Phänomene beweisen, daß der Äther (außerhalb der materiellen Körper) vollkommen homogen ist, wenigstens soweit die Fähigkeit, Energie zu enthalten, in Betracht kommt. Die Geschwindigkeit der Strahlung ist geradlinig; sie ist gleichförmig und von der Richtung unabhängig. Alle Teile des Äthers, welche den nämlichen Betrag an Energie enthalten, sind einander vollkommen ähnlich, wenigstens insoweit, als uns das Experiment Aufschluß gibt; wir haben kein Mittel zur Verfügung, ein solches Element des Äthers von einem anderen zu unterscheiden. Auch die Grenzen des Äthers, wenn es solche gibt, wurden niemals erreicht. Der ersten Forderung, welche erfüllt sein müßte, damit auf den Äther jene Definition der Geschwindigkeit angewendet werden könnte, welche allen Sätzen, die von den Geschwindigkeiten materieller Körper handeln, zugrunde liegt, dieser ersten Forderung wird nicht genügt: bis irgendeine andere Definition der Geschwindigkeit, welche sich auf den Äther anwenden ließe, ersonnen ist, sind alle Sätze über die Geschwindigkeit des Äthers oder über die Geschwindigkeit in bezug auf den Äther ohne Sinn. Beim Äther, welcher die Identifizierung von einzelnen Teilen durch ihren Energieinhalt nicht zuläßt, muß der erste Satz, welcher über die Geschwindigkeit des Äthers aufgestellt wurde, entweder nur die Bedeutung einer Definition haben, oder er muß vollständig jeder Bedeutung ermangeln. Wenn mir jemand erzählt, daß seine Uhr 100 g wiegt, so ist seine Behauptung für mich eine präzise Aussage, weil die gewöhnliche Definition von „Gewicht" auf die Uhr angewendet werden kann. Wenn er mir aber sagt, daß die Farbe seiner Uhr 100 g wiegt, und wenn er mir nicht sagen will, wie denn eine Farbe eigentlich gewogen werden kann, so kann ich mir bloß denken, daß er Unsinn schwätzt; sollte diese Erklärung aber deswegen ausgeschlossen sein, weil der Betreffende ein Gelehrter ist, so bleibt bloß

der Schluß übrig, daß jener mich belehren will, daß — aus welchem Grunde ist mir ganz gleichgültig — ich „die Farbe seiner Uhr" erkennen soll, wenn er sagt, „daß sie 100 g wiegt."

Ganz ähnlich ist folgendes: Jemand, der das Relativitätsprinzip verwirft, schreibt die Maxwellschen Gleichungen nieder oder die einfache Folgerung aus ihnen, welche oben angegeben ist, ohne daß er deutlich klarlegt, was die relative Geschwindigkeit zwischen den Achsen, „die im Äther festgehalten werden", und zwischen einem materiellen System (in bezug auf welches andere Geschwindigkeiten gemessen werden können), bedeuten soll; dann kann er damit nur den Sinn verbinden, daß er mit dem Ausdruck „Geschwindigkeit u in bezug auf den Äther" den Bewegungszustand eines Körpers kennzeichnen will, der eine Ladung e trägt, wenn seine magnetische Wirkung, die irgendein Beobachter mißt, äquivalent ist der eines Stromelementes von der Stärke eu, ... Überdies ergibt sich noch folgendes: Wenn er aus seinen Grundhypothesen Sätze ableitet und das Resultat mit dem Experiment vergleicht, so kann er durch seine Untersuchungen nur die Geschwindigkeit sicher erkennen, mit welcher irgendeiner oder mehrere von den Körpern, welche er beobachtet, sich in bezug auf den Äther (entsprechend seiner Definition) bewegt. Es fehlt ihm die Möglichkeit, Annahmen, welche er bei der Bildung seiner Hypothese machte, zu beweisen oder zu widerlegen. Er ist in der Lage eines Mathematikers, der eine Gleichung behandelt, welche eine oder mehrere unbekannte Variable enthält. Das Äußerste, was er leisten kann, ist das, daß er die Werte dieser Variablen findet; aber er kann nicht zu einer Identität oder Nichtidentität gelangen, welche die Entscheidung ermöglicht, daß die Ausgangsgleichung entweder wahr oder falsch ist.

§ 8. Ich will darauf hinweisen, daß ich bis jetzt eine andere Bedeutung des Wortes „Geschwindigkeit" außer acht ließ, welche von den elektromagnetischen Theoremen unabhängig ist. Es gibt eine Größe, welche wir „absolute Geschwindigkeit" nennen, ein Begriff, welcher durch die Dynamik eingeführt wurde; wir können an die Möglichkeit denken, die Behauptung aufzustellen, daß die Geschwindigkeit eines geladenen Körpers in bezug auf den Äther seine „absolute Geschwindigkeit" ist. Eine solche Behauptung ist möglich; sie würde die Einwände hinfällig machen, welche im letzten Paragraphen erhoben wurden; aber diese Behauptung würde weit ernstere Schwierigkeiten nach sich ziehen. Denn in der Abhandlung[1]) über die „Prinzipien der

1) N. Campbell, Phil. Mag., Jan. 1910.

Dynamik" ist gezeigt, daß das Wort „absolute Geschwindigkeit" seinen Sinn verliert, wenn nicht die fundamentalen Sätze der Dynamik als richtig anerkannt sind. Nun aber ergibt sich aus diesen Theoremen, daß die Masse eines Körpers unabhängig ist von seinem Bewegungszustand. Wenn aus den elektromagnetischen Gleichungen folgt, daß die Masse eines geladenen Körpers sich mit seinem Bewegungszustand ändert, so gelten die Sätze der Dynamik nicht mehr als richtig; der Ausdruck „absolute Bewegung" verliert demgemäß jegliche Bedeutung. Es ist logisch unmöglich, zu gleicher Zeit zu behaupten:

1. daß die Achsen, welche in dem Äther festgehalten werden, die Achsen sind, deren „absolute Geschwindigkeit" ganz und gar null ist;
2. daß die Masse eines Körpers wächst mit seiner Geschwindigkeit in bezug auf diese Achsen.

Nehmen wir nun einen der beiden Sätze als wahr an, so wird damit der andere zwar nicht falsch, aber er verliert seinen Sinn.

Wir müssen deshalb annehmen, daß diejenigen, welche am Äther festhalten, der Ansicht sind, daß „die Geschwindigkeit in bezug auf den Äther" weder eine Geschwindigkeit ist, wie sie auf gewöhnlichem Wege gemessen wird, noch auch „absolute Geschwindigkeit". Und da das Wort „Geschwindigkeit" in der Physik nur in dem einen oder anderen Sinne genommen wird — von der Lehre des Elektromagnetismus abgesehen —, so müssen wir schließen, daß die elektromagnetische Geschwindigkeit einen neuen Begriff darstellt; sie ist definiert durch den ersten Satz, in dem sie vorkommt. Prüfen wir die Folgerungen dieses Schlusses!

§ 9. Zwei Arten von wohlbekannten Experimenten gibt es, welche zur Bestimmung der Geschwindigkeit führen, welche ein Körper in bezug auf den Äther hat. Rowlands Versuch über die magnetische Wirkung bewegter Ladungen ist die erste und zugleich die direkteste Beobachtung. Rowland zeigte: Wenn eine Masse e sich in bezug auf ein System von Magneten mit einer Geschwindigkeit u bewegt, dann ist die Ladung gleichwertig einem Stromelement $e\,u$. Daraus ergibt sich als die einzig mögliche Folgerung: die Geschwindigkeit einer Ladung in bezug auf den Äther ist ihre Geschwindigkeit in bezug auf das System von Magneten.

Die Aberration und das Experiment von Michelson und Morley bilden die zweite Klasse der Versuche. Aus den Grundgesetzen der Lehre vom Elektromagnetismus ergibt sich: Wenn die Geschwindigkeit eines Beobachters in bezug auf den Äther sich um einen Betrag u

ändert, dann ändert sich die scheinbare Richtung eines Lichtstrahles, den der Beobachter wahrnimmt, um einen Winkel $\frac{u \sin \vartheta}{V}$; ϑ ist der Winkel zwischen der Richtung des Strahles und der Richtung von u. Beobachtungen an Sternen zeigen, daß u die Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn um die Sonne ist, während ϑ den Winkel zwischen dieser Geschwindigkeit und der Richtung nach dem Stern darstellt. Beobachtungen an irdischen Lichtquellen aber zeigen, daß u gleich null ist. Demgemäß müssen wir schließen — und das ist der einzig mögliche Schluß —: Die Geschwindigkeit des Beobachters in bezug auf den Äther ist die Geschwindigkeit der Erde in ihrer Bahn, wenn es sich um die Beobachtung von Sternen handelt; die Geschwindigkeit ist null, wenn es sich um die Geschwindigkeit irdischer Lichtquellen handelt. Unsere Beobachtungen zeigen uns, was uns die Betrachtung der einfachen Tatsachen der Elektrostatik von vornherein vermuten ließ: die effektive Geschwindigkeit bei elektromagnetischen Erscheinungen ist die relative Geschwindigkeit zwischen den wirkenden und den „beobachtenden“ Systemen; die Worte: „in dem Äther festgehalten“ haben also für irgendeinen Beobachter den Sinn: „festgehalten in dem System, dessen Wirkung er gerade beobachtet.“ Selbst wenn wir vom Standpunkt der „Anhänger des Äthers“[1]) ausgehen, zwingt uns die Beobachtung, das Relativitätsprinzip anzunehmen.

§ 10. Diejenigen aber, welche an den Äther glauben, weigerten sich, die logischen Folgerungen aus ihren Schlüssen zu ziehen. So eingenommen sind sie von den Vorstellungen, welche sich für sie aus dem beständigen Gebrauch des Wortes ergaben, daß sie den Gedanken nicht denken konnten, ein Beobachter könnte zu gleicher Zeit mehrere verschiedene Geschwindigkeiten in bezug auf den Äther haben. Sie sprachen davon, die Ergebnisse der Aberration und des Experiments von Michelson in Einklang zu bringen; aber dieses „In-Einklang-bringen“ ist gar nicht nötig. Die Resultate bildeten ein durchaus logisches Ganze ohne eine Spur von Widerspruch. Wenn hier Geschwindigkeit ebenso definiert wird wie für einen festen stofflichen Körper, dann wird durch den Schluß, daß ein und derselbe Körper in bezug auf einen anderen mehrere verschiedene Geschwindigkeiten haben sollte, allerdings bewiesen, daß hier irgendein Fehler in der Schlußfolgerung steckt; sie hatten jedoch das Wort Geschwindigkeit in einer durchaus verschiedenen Weise definiert; kein Grund war zur Annahme

1) Ätherialisten; der englische Ausdruck ist: aetherialist.

vorhanden, daß die neue Definition von Geschwindigkeit die nämlichen Grenzen wie die alte haben sollte. Ebenso möchte ein Mathematiker, welcher — bis dahin nur mit reellen Größen vertraut — eine Methode für die Lösung quadratischer Gleichungen entwickelt hat, auf den Gedanken kommen, daß ein Bedürfnis nach einem „In-Einklang-bringen" vorliegt, wenn er zum ersten Male auf eine imaginäre Wurzel stößt.

Dieses „In-Einklang-bringen" war in Wahrheit ein Umsturz und zwar ein sehr unheilvoller Umsturz. Die Ätherialisten erklärten ihre Bereitwilligkeit, ihre alte Definition aufzugeben und eine neue an deren Stelle zu setzen; darin stimmt jedermann überein, daß dieser Entschluß klug war; daß aber die neu gewählte Definition von großer Weisheit zeigen würde, wird kaum jemand behaupten wollen. Es wurde nunmehr die Behauptung aufgestellt, 1. daß der Unterschied, den irgend zwei Körper in ihrer Geschwindigkeit in bezug auf den Äther aufweisen, gleich ist ihrer relativen Geschwindigkeit; 2. daß die Geschwindigkeit, den irgendein Körper in bezug auf den Äther hat, unsicher ist um den Betrag einer Konstanten. Mit dem Aufgebote größter Sorgfalt wurde ferner zu zeigen versucht, daß nur Experimente, welche erst dann durchgeführt werden können, wenn unsere Hilfsmittel eine Vollkommenheit von ganz anderer Größenordnung erreicht haben, irgendwie Aufschluß über den Wert jener Konstanten geben können; sollten aber diese Experimente jemals angestellt werden können, so würde immer noch kein Grund für die Annahme bestehen, daß jene Größe, welche als konstant vorausgesetzt wurde, auch wirklich als eine Konstante gefunden würde. Und dann gaben sie sich durchaus zufrieden in der glücklichen Überzeugung, daß eine Lösung all der Schwierigkeiten, welche mit dem Begriffe Äther verknüpft sind, gefunden ist, eine Lösung, welche auf allgemeine Zustimmung rechnen kann.

§ 11. Aber die Zustimmung war durchaus nicht allgemein. Poincaré hat jenen Gedankengang deswegen angegriffen, weil neue Annahmen notwendig werden, wenn die Empfindlichkeit unserer Instrumente entsprechend vergrößert wird. Und manchem wohl ist es aufgefallen, daß etwas recht Unbefriedigendes darin liegt, wenn man in die Grundgleichungen einer Wissenschaft eine Größe einführt, welche man nicht experimentell messen kann, weder direkt noch auch mit Hilfe jener Gleichungen.

Die Physik der Zukunft wird vermutlich sehr verwundert darüber sein, daß die große Mehrzahl der Physiker lieber ein System von einer solch verwirrenden Kompliziertheit, das noch dazu so wenig sicher ist, annehmen und daß sie ein anderes System, auf welches so viele Über-

legungen nachdrücklichst hinweisen, verwerfen soll, als daß sie Vorstellungen verläßt, welche ihre Quelle einzig und allein in dem Worte „Äther" haben. Wenn nicht eine durchaus willkürliche Annahme über die Bedeutung der „Geschwindigkeit des Äthers" in bezug auf irgendein beobachtendes System gemacht wird, zwingt uns das Experiment zur Annahme des Relativitätsprinzips — zu der Ansicht, daß die „im Äther festgehaltenen" Achsen, auf welche die Maxwellschen Gleichungen bezogen werden müssen, solche Achsen sind, welche in dem geladenen System festgehalten worden, welches die Quelle der Energie ist, deren Umwandlungen untersucht werden sollen. Es wurde behauptet, daß solche Vorstellungen in der Tat noch weniger befriedigen sollen als jene, welche sich auf dem Begriffe eines einfachen Äthers aufbauen, denn „sie fordern für den Äther eine sehr komplizierte Struktur". Wenn wir aber den Gebrauch des Wortes „Äther" aufgeben, so tritt die wesentliche Einfachheit dieser Vorstellungen klar zutage. Das System, in welchem elektromagnetische Energie lokalisiert ist, hört auf, ein einfacher Körper zu sein, der von allen stofflichen Körpern unabhängig sein soll; es wird eine Ansammlung von Teilchen, welche als Teile eines geladenen Körpers anzusehen sind, wobei jedes seine eigene Bewegung hat. Wenn der geladene Körper sich in einem gleichförmigen Bewegungszustand in bezug auf den Beobachter befindet, so bewegt sich der Anteil des Äthers, in welchem die Energie lokalisiert ist, mit der nämlichen Geschwindigkeit in bezug auf den Beobachter. Das Relativitätsprinzip macht unsere Erklärung der elektrischen Erscheinungen nicht verwickelter, sondern einfacher, weil ja die Zahl der Körper, welche in Betracht zu ziehen sind, um einen verringert wird.

§ 12. Es würde leicht sein, in gleicher Weise noch weitere Irrtümer zu besprechen, welche der Gebrauch des Begriffes „Äther" veranlaßte, und die vielen, miteinander unvereinbaren Versuche zu zergliedern, welche zur Bestimmung seiner Dichte, seiner Härte und selbst seines Atomgewichts gemacht wurden. Meine Aufgabe ist es aber nicht, alle die Gründe aufzuführen, welche gegen den Gebrauch jenes Begriffes ins Feld geführt werden können; nur von jenen Argumenten wollte ich sprechen, welche mir zur Jetztzeit besonders unheilvoll erscheinen. Den Anhängern der Äthertheorie wird es sehr schwer werden, die neue Arbeit von Bucherer und die Atomtheorien von J. J. Thomson und Planck (die letztere wurde jüngst von J. Stark[1])

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. **10**, 579, 1909.

weiter entwickelt, so daß sie sich jetzt von der ersteren nur wenig mehr unterscheidet) mit ihren Vorstellungen zu verschmelzen oder sie wegzudisputieren. Wenn sie es trotzdem versuchen, so geschieht es zweifelsohne in dem Glauben, daß der Begriff „Äther" es noch verdient, beibehalten zu werden. Der Nachweis, daß es um die Sache des Äthers selbst dort sehr schlecht bestellt ist, wo man sie am stärksten hielt, daß nämlich dieser Begriff niemals zu etwas nütze war, sondern nur Irrtum und Verwirrung erzeugte, dieser Nachweis mag dazu dienen, daß der Begriff möglichst rasch in die Rumpelkammer verschwindet, wo die Begriffe „Phlogiston", „Wärmefluidum" schon lange modern.

Nachschrift.

Es sollen noch einige Bemerkungen gemacht werden über die Beziehungen, welche zwischen dieser Abhandlung und zwischen einer Abhandlung über die „Prinzipien der Dynamik" bestehen, die in der gleichen Nummer der Zeitschrift Philosophical Magazine veröffentlicht ist. Denn es könnte scheinen, daß einige der obigen Sätze mit Sätzen der anderen Abhandlung nicht in Übereinstimmung sind. Einer von diesen Sätzen ist der, an welchem die Fußnote S. 19 angehängt ist. In den „Prinzipien der Dynamik" ist auseinandergesetzt, daß die Geschwindigkeit, welche in der Physik betrachtet wird, fast immer Geschwindigkeit ist, und daß sie nicht unmittelbar in Ausdrücken: Weg und Zeit definierbar ist. (Die hier benutzte Bezeichnungsweise ist die gleiche, welche in der Abhandlung angewendet ist, auf welche oben hingewiesen ist.)

Ich habe diese offenkundigen Widersprüche nicht dadurch aufgeklärt, daß ich die Ausdrücke annahm, welche in den „Prinzipien der Dynamik" benutzt sind — diese Abhandlung ist beträchtlich später geschrieben —, weil ich glaube, daß das Argument so, wie es hier entwickelt wurde, obschon es der Form nach nicht einwandfrei ist, doch überzeugender wirkt, als es in dem anderen Falle sein würde; außerdem erfordert es weniger Schärfe im Denken. In gegenwärtiger Nachschrift nun will ich zeigen, wie das Argument erscheinen würde, wenn wir es vom Standpunkt dieser späteren Vorstellungen (in den „Prinzipien der Dynamik") betrachten.

Die einzige Bedeutung, welche dem Worte „Geschwindigkeit" bei wissenschaftlichen Untersuchungen beigelegt wird, und welche festgehalten werden kann, wenn man nicht die Sicherheit einer wissenschaftlichen Theorie annehmen kann, ist gegeben durch $\frac{dr}{dt}$; hier hat r

die Bedeutung einer Entfernung und t diejenige einer Zeit; dadurch wird eine Beziehung A zu Entfernungen und Zeiten geschaffen.

Andere Größen, wie „absolute Geschwindigkeit", welche auch Geschwindigkeiten genannt werden, weil sie mit den „relativen Geschwindigkeiten" in einem bestimmten Zusammenhang stehen, können nur dadurch definiert werden, daß man die Beziehung in die Form einer Gleichung bringt; diese ist in der Tat der Ausdruck einer wissenschaftlichen Theorie. Wenn wir die Teilchen des Äthers nicht mit Hilfe ihres Energiegehalts identifizieren wollen, so verzichten wir auf die Möglichkeit, die Entfernung eines solchen Teilchens von irgendeinem anderen Teilchen zu messen; folglich verzichten wir auch auf die Möglichkeit, die „relative Geschwindigkeit" eines solchen Teilchens mit Hilfe der Beziehung A zu definieren. Der Begriff „Geschwindigkeit des Äthers", wie er von jenen definiert wird, welche auf obige Möglichkeit verzichten, muß bedeutungslos werden, wofern man nicht die Richtigkeit der ersten Theorie annimmt, in welcher er erwähnt wird (Maxwells Gleichungen), gerade so, wie die Größe „b" bedeutungslos wird, wenn man nicht die Gleichung von van der Waals als richtig annimmt.

Wenn man die Gleichungen auflöst, durch welche die „Geschwindigkeit des Äthers" definiert ist, so findet man, daß sich für irgendein Teilchen verschiedene Werte dieser Geschwindigkeit in verschiedenen Fällen ergeben — ein Schluß, der zeigt, daß diese „Geschwindigkeit" Eigenschaften besitzt, welche von denen der „relativen Geschwindigkeit" abweichen. Wir würden einen analogen Fall haben, wenn die Größe „b" negativ oder imaginär gefunden würde, was zeigen würde, daß „b" Eigenschaften hat, welche mit jenen nicht übereinstimmen, die wir einem Volumen durch Definition zuweisen. In diesem letzteren Falle würden zwei Möglichkeiten offen stehen: wir können entweder diese Schlußfolgerung zulassen oder aber, wir stellen eine neue Theorie auf, welche zu einer anderen Schlußfolgerung führt. Im Falle des „Äthers" sind nun alle darin einig, daß die Schlußfolgerung nicht zugelassen werden kann und daß eine neue Theorie entwickelt werden muß. Die Anhänger des Relativitätsprinzips zeigen, daß eine neue Theorie aufgestellt werden kann, welche die Notwendigkeit einer solchen Größe wie „Geschwindigkeit des Äthers" nicht mehr kennt: sie kann in Ausdrücken von Größen entwickelt werden, welche durch die Relation A allein zu den Messungen in Beziehung gebracht werden. Die „Anhänger der Äthertheorie" schlagen andererseits eine neue Theorie vor, welche abermals eine Größe derselben Art wie früher

einführt; die Möglichkeit, daß daraus wieder neue, nicht wünschenswerte Schlußfolgerungen gezogen würden, vermeiden sie dadurch, daß die Theorie so aufgestellt wird, daß der Wert der Größe durch kein Experiment, das irgendwie durchgeführt werden könnte, zu ermitteln ist.

Ich bin der Ansicht, daß das erstere Verfahren mehr befriedigt: für dieses wollte ich — wie gesagt — ein Argument beibringen, das aus der Analogie mit der Dynamik abgeleitet ist. Wenn die Dynamik in Ausdrücken der „relativen Bewegung" allein abgeleitet werden kann, ohne daß die Gleichungen so verwickelt werden, daß sie der mathematischen Behandlung nicht mehr zugänglich sind, dann sollte dieser Weg sicher eingeschlagen werden. Darin, glaube ich, stimmen die Physiker mit mir überein. „Absolute Bewegung" ist eine widrige Notwendigkeit, die uns durch die Unzulänglichkeit unserer Hilfsmittel in der mathematischen Behandlung aufgedrängt wird. Die Gründe, welche gegen den Begriff „Geschwindigkeit des Äthers" sprechen, sind gewichtiger als jene, welche gegen den Begriff „absolute Bewegung" sprechen; denn wir können den Wert des Begriffs „absolute Geschwindigkeit" finden, wenn wir die Richtigkeit der Gleichungen annehmen, durch welche er definiert ist, und wir können den Wert des Begriffs „Geschwindigkeit des Äthers" nicht finden, selbst wenn wir die Richtigkeit jener Gleichungen annehmen. Andererseits spricht zugunsten des Begriffs „Geschwindigkeit des Äthers" kein Argument, das aus notwendigen mathematischen Schlüssen folgt; denn die Gleichungen, welche sich auf dem Relativitätsprinzip aufbauen, sind gerade so einfach wie diejenigen, welche sich auf dem Ätherbegriff aufbauen.

(Aus dem Englischen übersetzt von K. Stöckl.)

(Eingegangen 8. Februar 1910.)

Beitrag zur Erforschung der Elektrizitätszerstreuung in der Atmosphäre.

Von C. Negro.

Die Beobachtungen, über die ich in der vorliegenden Mitteilung berichten will, sind im verflossenen Sommer (1908) mit dem bekannten Apparate nach Elster und Geitel angestellt worden. Wenngleich ich

in einer ausführlicheren Arbeit über die Elektrizitätszerstreuung in der Atmosphäre auf diese Beobachtungen nochmals werde eingehen müssen, erscheint es mir doch angebracht, sie hier besonders zu behandeln, weil sie an verschiedenen Orten, und zwar, was nicht ohne Interesse ist, auf dem freien Lande angestellt worden sind. Durch diesen letztgenannten Umstand sind alle die Ursachen ausgeschaltet, die infolge der mannigfaltigen Betätigungen des Stadtlebens zur Ionisierung der Atmosphäre Veranlassung geben und infolgedessen die Werte beeinflussen können, die man erhalten würde, wenn nur die meteorologischen Faktoren und die besondere Zusammensetzung der Erdkruste am Orte der Beobachtung mitspielen würden. Der erste Umstand ist vielleicht der bedeutungsvollere. Will man das Phänomen der Elektrizitätszerstreuung etwas näher kennen lernen, so muß man notwendigerweise über reichliches Beobachtungsmaterial verfügen, das an verschiedenen Orten gewonnen worden ist, und zwar um so mehr, als die Natur des Erdbodens auf dieses Phänomen einen nicht unwesentlichen Einfluß hat. Wir wissen einiges über den Einfluß der meteorologischen Faktoren und der Höhe über dem Meeresspiegel, aber man kann sagen, daß wir nichts, oder so gut wie nichts über den Einfluß der Bodenbeschaffenheit wissen. Der Grund hierfür liegt in dem mangelnden Beobachtungsmaterial. Derartige Untersuchungen werden vielleicht auch über ein anderes Phänomen Licht verbreiten können. Die Häufigkeit der Gewitter und der Blitzschläge ist von Ort zu Ort verschieden. Die Blitzschläge nun stehen in engem Zusammenhang mit dem elektrischen Leitvermögen der Atmosphäre, und dieses steht seinerseits wiederum in unmittelbarer Beziehung zur Elektrizitätszerstreuung. Es wäre nicht unmöglich, daß man gerade infolge dieses Zusammenhanges von der Kenntnis des einen dieser Phänomene zur Kenntnis des anderen gelangen könnte.

Die Beobachtungen im Monat August wurden zu Moncalieri bei Turin ausgeführt, und zwar in einem kleinen Landhäuschen am äußersten Nordostende der Stadt, die sich bekanntlich über den Abhang eines der Hügel erstreckt, welche das Tal des Po beherrschen. Dieser fließt an ihrem Fuße vorbei. Der Apparat wurde auf einem kleinen Balkon aufgestellt, der, wenige Meter über dem Erdboden, nach SO hin lag. Ringsumher standen Pflanzen und Kräuter. Ich achtete ganz besonders darauf, daß der Apparat gegen die direkte Sonnenstrahlung geschützt war. Das erreichte ich mit Hilfe eines Schirmes, der die Luftzirkulation vollkommen freiließ und, wegen seines großen Abstandes vom Apparate selbst, dessen Kapazität durchaus nicht beeinflußte, wie sich aus eigens

zu diesem Zwecke angestellten Beobachtungen ergab. Das Beobachtungsverfahren war das gleiche, das man für gewöhnlich bei derartigen Untersuchungen anwendet. Ich beobachtete immer zuerst den negativen Verlust, erteilte dann dem Apparat eine positive Ladung, wartete, bis das Isoliermaterial einen endgültigen elektrischen Zustand angenommen hatte, und beobachtete alsdann den positiven Ladungsverlust.

Die Beobachtungen im Monat September wurden in einem Landhause angestellt, das ungefähr 8 km von Bologna entfernt liegt. Das Elektroskop war auf einem Fensterbrett aufgestellt, das nach außen hervorragte. Das Fenster sah nach Norden und lag wenige Meter über dem Erdboden. Dieser war als Wiese bebaut; in der Ferne erhoben sich zahlreiche stolze Eichen.

Ich bezeichne mit a_+, a_-, $q = \frac{a_-}{a_+}$ die bekannten Größen[1]).

In den beiden Tabellen I und II habe ich die im August und im September verzeichneten Werte zusammengestellt und daneben die meteorologischen Verhältnisse vermerkt, die den Werten für die Zerstreuung entsprechen. Als „heiter" bezeichne ich solche Tage, an denen die Nebelstärke unterhalb 3 ist; unter „halb bedeckt" verstehe ich Nebelstärken zwischen 3 und 8, und unter „bedeckt" solche zwischen 8 und 10. Die betreffenden Werte sind die Mittelwerte aus den Aufzeichnungen während der Beobachtungsstunden für die Zerstreuung. Unter „Gewittertagen" sind solche Tage verstanden, an denen das Gewitter am Beobachtungsorte oder an nicht weit entfernten Orten losbrach.

Das Monatsmittel beträgt:

im August: $a_- = 3{,}31$, $a_+ = 3{,}25$, $q = 1{,}00$[2]),

im September: $a_- = 3{,}93$, $a_+ = 4{,}05$, $q = 0{,}98$[2]).

Die verhältnismäßig hohen Werte für die Zerstreuung stehen vollkommen im Einklang mit den Ergebnissen, die zahlreiche andere Beobachter gefunden haben. Wenn man im Sommer auch nicht überall

---

1) Zur Berechnung von a habe ich mich der bekannten Formel

$$a = \frac{1}{t}[\log V_0 - \log V_t]$$

bedient, ohne das Verhältnis der Kapazitäten zu berücksichtigen.

Ich bin Herrn stud. Luigi Sermasi, der mich bei allen erforderlichen Rechnungen mit großem Verständnis unterstützt hat, zu herzlichem Danke verpflichtet.

2) Der Mittelwert von q ist $\frac{q_1 + q_2 \cdots + q_n}{n}$, fällt also offenbar nicht mit dem Werte $\frac{\Sigma a_-}{\Sigma a_+}$ zusammen.

Tabelle I.

August	10h a. m.			12h			2h p. m.			4h p. m.			6h p. m.			8h p. m.			
	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	
1.				2,48	2,40	1,03							5,64	5,86	0,96	5,22	5,58	0,94	heiter.
2.	2,40	3,20	0,75	2,52	2,26	1,11	5,12	4,56	1,12	4,30	3,08	1,39	4,06	3,16	1,28	2,84	2,72	1,04	halb bedeckt.
3.	3,32	4,02	0,82	3,68	3,64	1,01	3,78	3,92	0,96	2,90	2,98	0,97	1,76	2,24	0,78				bedeckt.
4.	1,80	1,62	1,11	1,88	1,70	1,10	3,16	3,76	0,84	3,60	3,78	0,95	2,46	2,02	1,21	2,64	3,16	0,83	heiter; morgens tiefliegender Nebel.
5.	2,76	2,48	1,11	2,10	2,48	0,85				2,78	3,00	0,93	3,30	3,54	0,93	2,34	2,10	1,11	bedeckt; tiefliegender Nebel; Gewitter im N.
6.	1,78	2,12	0,84	1,42	2,90	0,49				3,64	3,24	1,12	2,58	2,92	0,88	2,64	2,12	1,19	bedeckt; Regen.
7.	1,60	1,80	0,88	2,88	4,40	0,65				2,10	4,30	0,48	2,98	2,88	1,03	2,08	1,90	1,09	bedeckt; tiefliegender Nebel; um 1h p. m. Gewitter.
8.										3,80	2,88	1,32	3,38	2,80	1,20				halb bedeckt.
9.	2,50	2,38	1,05	3,32	3,24	1,02				4,72	4,48	1,05	4,80	6,36	0,75	5,62	5,46	1,03	heiter.
10.	3,66	2,66	1,37	2,68	2,96	0,90				4,06	2,84	1,43	3,88	4,28	0,90	2,78	2,86	0,98	„
11.	2,02	2,24	0,90							3,46	3,32	1,04							„
12.	2,16	2,18	0,99	3,40	4,20	0,80				2,90	4,80	0,60	4,88	4,58	1,06	3,84	3,84	1,00	„
14.	1,50	1,86	0,80	2,86	1,80	1,58				2,92	2,88	1,01	3,24	4,20	0,77				tiefliegender Nebel; bedeckt.
15.	2,36	1,36	1,73	1,54	1,72	0,89				3,58	2,02	1,77							tiefliegender Nebel; bedeckt; Regen.
16.	1,94	1,70	1,14	1,74	2,50	0,69				4,58	5,32	0,86	6,14	6,14	1,00	5,22	5,24	0,99	halb bedeckt; abends Gewitter im Norden.
17.	3,16	3,04	1,03	3,92	3,32	1,18				4,02	5,22	0,77	3,86	4,40	0,87	2,58	2,84	0,91	halb bedeckt.
18.	1,74	2,04	0,85	2,58	2,64	0,97				3,42	3,86	0,88	3,44	3,52	0,97	2,74	2,88	0,95	tiefliegender Nebel; bedeckt.
20.	1,58	1,26	1,25	1,46	1,56	0,97				3,78	3,86	0,99	2,60	2,66	0,97	3,04	2,96	1,04	bedeckt; tiefliegender Nebel.
21.	2,40	2,58	0,95	2,98	2,38	1,25				4,46	4,36	1,02	4,44	2,44	1,81				halb bedeckt; abends Gewitter im Norden.
22.	2,12	2,20	0,96	2,72	2,84	0,95				3,00	2,60	1,15	1,82	2,02	0,90	1,96	3,20	0,61	bedeckt.
24.	2,16	2,28	0,94	3,80	3,36	1,13				4,16	4,82	0,86	3,38	3,30	1,02				morgens nebelig; heiter.
Mittelwert	2,31	2,33	1,02	2,69	2,75	0,99	4,02	4,08	0,97	3,72	3,79	1,03	3,75	3,73	1,04	3,35	3,34	0,98	

Tabelle II.

September	6h a. m.			8h a. m.			10h a. m.			12h			2h p. m.			4h p. m.			6h p. m.			
	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	a−	a+	q	
6.							5,02	6,34	0,79	5,60	5,80	0,96	4,22	5,94	0,71	4,94	5,62	0,88				halb bedeckt.
7.	1,70	1,84	0,92	2,06	2,20	0,93	3,60	4,10	0,88	3,50	4,20	0,83	3,18	3,32	0,95	2,66	4,16	0,64	3,88	3,70	1,04	heiter.
8.	3,06	1,98	1,54	1,04	0,88	1,18	1,94	2,02	0,96	2,60	2,38	1,09				3,18	4,70	0,86	3,04	2,10	1,44	„
10.	4,12	3,58	1,15	4,36	4,88	0,89	2,46	2,34	1,05	5,92	5,80	1,02				4,58	6,80	0,68	5,34	5,44	0,98	„
11.										4,50	4,34	1,03	5,56	5,44	1,02	5,46	5,84	0,93	7,34	7,62	0,96	bedeckt.
12.	5,00	5,68	0,89	5,12	5,14	0,89	6,56	6,76	0,97	4,02	5,20	0,77	5,88	6,76	0,87	5,44	5,50	0,99	5,44	6,04	0,90	halb bedeckt.
13.	3,60	2,58	1,39	1,90	2,10	0,90	2,46	2,64	0,93	2,08	2,12	0,98				3,52	4,02	0,87	4,12	3,62	1,13	heiter.
14.	3,32	4,14	0,80	2,42	2,66	0,92	1,90	1,95	0,97	2,08	2,06	1,01	1,72	1,58	1,08	2,80	3,66	0,76				„
15.	3,92	3,52	1,11	1,82	1,86	0,98	1,50	1,38	1,03	1,46	2,50	0,58	3,32	4,02	0,82	4,46	3,76	1,18	5,88	5,92	0,99	„
17.	4,44	3,34	1,32	1,48	1,58	0,93	1,80	1,90	0,94	3,74	3,06	1,22				3,64	3,62	1,00				halb bedeckt.
18.	3,54	3,26	1,08	3,00	4,22	0,71	2,58	2,82	0,91	4,32	4,18	1,03	4,78	4,72	1,01	5,44	5,70	0,95	5,56	6,28	0,88	„
19.	6,88	5,42	1,27	2,82	2,96	0,97	4,54	4,22	1,07	4,80	4,56	1,05	4,86	4,94	0,98	3,76	4,56	0,82	4,86	4,60	1,05	„
20.							2,86	3,22	0,88	3,88	3,30	1,17										„
22.				1,72	2,02	0,85	3,14	3,34	0,94				4,58	4,66	0,98	6,10	5,74	1,08	4,08	4,12	0,99	„
24.	6,28	5,48	1,14				4,82	5,48	0,88	4,08	3,76	1,08	3,80	4,66	0,81	4,80	4,92	0,97	3,82	3,92	0,97	bedeckt; Regen.
26.	2,66	1,82	1,46	2,82	3,32	0,84	2,44	2,30	1,06	4,20	4,30	0,97										„ „
29.	5,04	4,22	1,19	2,52	1,90	1,32	4,38	4,84	0,90	2,78	6,04	0,46	3,88	4,64	0,83	4,54	4,84	0,95				heiter.
Mittelwert	4,29	3,71	1,20	2,54	2,81	0,92	3,35	3,60	0,95	3,69	3,90	0,96	4,19	4,61	0,91	4,52	4,89	0,93	4,93	4,95	1,02	

das absolute Maximum beobachtet hat, so hat man doch stets sehr hohe Werte gefunden[1]). Um hier nur ein Beispiel anzuführen, hat P. Czermak[2]) in Innsbruck die in Tabelle III angegebenen Mittelwerte gefunden:

Tabelle III.

	Vormittags			Nachmittags			Mittel		
	a_-	a_+	q	a_-	a_+	q	a_-	a_+	q
Juni	2,84	3,13	0,92	4,66	5,10	0,93	3,75	4,11	0,97
Juli	3,63	3,86	0,96	5,32	5,77	0,94	4,47	4,71	0,95
August	3,04	3,75	0,83	5,30	5,33	1,03	4,17	4,54	0,93
September . . .	3,19	3,29	0,94	5,58	5,85	0,98	4,34	4,52	0,96

Die Werte, die Czermak gefunden hat, würden vielleicht ein wenig anders ausgefallen sein, wenn die Beobachtungen zahlreicher gewesen und zu verschiedenen Tagesstunden angestellt worden wären, statt fast nur zwischen 11^h und 12^h *a. m.* sowie zu einer Zeit, in die das Maximum zu fallen pflegt, nämlich zwischen 4^h und 5^h *p. m.* Worauf es aber hier hauptsächlich ankommt, das ist die Größe des Wertes.

Die höchsten Mittelwerte, die ich im August in Moncalieri registriert habe, sind 4,02 für a_- und 4,08 für a_+. Beide Werte fielen in die heißesten Tagesstunden (um 2^h *p. m.*). Wenn wir diese Werte im Hinblick auf die geringe Anzahl der Beobachtungen, aus denen sie ge-

Tabelle IV.

Monat		Tag	Stunde	Bemerkungen
	Maxima			
August	a_- 6,14	16	6 *p. m.*	gegen Abend fernes Gewitter im Norden.
	a_+ 6,36	9	6 *p. m.*	heiter.
September	a_- 7,34	11	6 *p. m.*	bedeckt; starker Südwind.
	a_+ 7,62	11	6 *p. m.*	" " "
	Minima			
August	a_- 1,42	6	12 *m.*	bedeckt; vormittags Regen mit Unterbrechungen.
	a_+ 1,26	20	10 *a. m.*	bedeckt; tiefliegender Nebel.
September	a_- 1,04	8	8 *a. m.*	heiter; leichter Nordwestwind.
	a_+ 0,88	8	8 *a. m.*	" " "

1) A. Gockel, Die Luftelektrizität. Leipzig 1908, S. 58.
2) P. Czermak, Denkschr. Akad. d. Wiss. Wien, 1903.

wonnen worden sind, außer acht lassen wollen, so würden wir für a_- den Höchstwert 3,75 um 6^h *p. m.* und für a_+ den Höchstwert 3,79 um 4^h *p. m.* erhalten. Es würde somit die positive wie die negative Zerstreuung in den Nachmittagsstunden am höchsten sein.

Die vorhergehende Tabelle IV enthält die während der beiden Monate verzeichneten Höchst- und Mindestwerte.

Es ist zu beachten, daß die sämtlichen Höchstwerte um 6^h *p. m.* verzeichnet worden sind, während andererseits die Mindestwerte auf die Vormittagsstunden entfallen.

Für die weitere Erörterung empfiehlt es sich, die Werte nach Art der folgenden Tabelle V anzuordnen.

Ta-

Au-

	10^h *a. m.*			12^h			2^h *p. m.*		
	a_-	a_+	q	a_-	a_+	q	a_-	a_+	q
Heitere Tage . .	2,38	2,23	1,06	2,93	2,98	0,99	3,16	3,76	0,84
Halb bed. Tage .	2,47	2,63	0,97	2,79	2,61	1,06	5,12	4,56	1,12
Bedeckte Tage .	2,08	2,12	1,03	2,36	2,66	0,93	3,78	3,92	0,96
Gewittertage . .	2,17	2,14	1,02	2,40	2,94	0,86	2,78	3,00	0,93
Nebeltage . . .	1,94	1,84	1,08	2,39	2,46	1,02	3,16	3,76	0,84

Septem-

	6^h *a. m.*			8^h *a. m.*			10^h *a. m.*			12^h		
	a_-	a_+	q	a_-	a_+	q	a_-	a_+	q	a_-	a_+	q
Heit. Tage .	3,44	3,05	1,16	1,96	1,93	1,04	2,63	2,82	0,95	2,42	3,22	0,82
Halb bed. Tage . . .	4,96	4,42	1,14	2,83	3,18	0,87	3,79	4,09	0,93	4,39	4,35	1,03
Bed. Tage .	4,47	3,65	1,30	2,82	3,32	0,84	3,63	3,89	0,97	4,26	4,13	1,03

An den heiteren Tagen im Monat August zeigt die Zerstreuung einen recht regelmäßigen Verlauf. Nimmt man die erste Beobachtung am Morgen (10^h *a. m.*) aus, bei der die negative Zerstreuung überwiegt, so findet man durchweg ein Überwiegen der positiven Zerstreuung. Sie nehmen dann beide, wenngleich nicht proportional, bis 6^h *p. m.* zu, von wo ab dann eine Abnahme einzutreten scheint. Der Höchstwert für die Nachmittagsstunden würde auf 6^h *p. m.* fallen. Auf Grund der zu Moncalieri angestellten Beobachtungen läßt sich über

das Minimum, das manche Beobachter gegen Mittag gefunden haben, nichts aussagen. Scharf ausgeprägt ist hingegen das Minimum in den Morgenstunden, und ich trage kein Bedenken anzunehmen, daß die um 10^h *a. m.* verzeichneten Werte bereits auf den aufsteigenden Ast der Kurve zu verlegen sind, die um 6^h und 8^h *a. m.* durch korrespondierende Werte gehen würde. Ich trage hiergegen um so weniger Bedenken, als in dem betreffenden Tale zu jeder Jahreszeit der Morgen fast immer von einem leichten Nebel begleitet ist, der zum großen Teile von dem durch das Tal fließenden Po herrührt.

Die heiteren Septembertage berechtigen schon wegen der besseren Verteilung der Beobachtungen zu eingehenderen Betrachtungen. Die

belle V.

gust

4h *p. m.*			6h *p. m.*			8h *p. m.*			Tagesmittel			
a−	*a*+	*q*	*a*−	*a*+	*q*	*a*−	*a*+	*q*		*a*−	*a*+	*q*
3,82	4,01	0,99	4,17	4,40	0,98	4,02	4,18	0,96	Heit. Tage	3,41	3,59	0,97
4,23	4,17	1,07	4,38	3,79	1,23	3,55	3,60	0,98	Halb bed.			
3,12	3,19	1,03	2,71	2,99	0,90	2,47	2,53	0,99	Tage . .	3,75	3,56	1,07
3,61	4,38	0,82	4,52	3,82	1,28	3,21	3,08	1,06	Bed. Tage.	2,75	2,90	0,97
3,29	3,56	0,98	3,06	3,16	0,99	2,57	2,60	1,00				

ber

2h *p. m.*			4h *p. m.*			6h *p. m.*			Tagesmittel			
a−	*a*+	*q*	*a*−	*a*+	*q*	*a*−	*a*+	*q*		*a*−	*a*+	*q*
3,02	3,39	0,92	3,53	4,19	0,88	4,23	3,83	1,15	Heit. Tage	3,03	3,20	0,99
									Halb bed.			
4,86	5,40	0,91	4,89	5,12	0,95	4,98	5,26	0,95	Tage . .	4,39	4,55	0,97
4,68	5,05	0,91	5,13	5,28	0,95	5,58	5,77	0,96	Bed. Tage.	4,37	4,45	0,99

ersten Morgenstunden und die letzten Nachmittagsstunden (6^h *a. m.*, 8^h *a. m.*, 6^h *p. m.*) zeigen stärkere negative Zerstreuung, wie aus dem Werte von q ersichtlich wird, der hier größer als 1 ist. Die übrigen Stunden weisen höhere positive Zerstreuung auf. Diese Erscheinung findet eine einleuchtende Erklärung durch den Umstand, daß sowohl morgens als abends die Feuchtigkeit höher und die Kondensation leichter ist, und daß aus diesen beiden Gründen im Verein die Anzahl der freien negativen Ionen kleiner wird und damit auch die Geschwindig-

keit ihrer Bewegung abnimmt[1]). Daher muß die Bildung der leichten Nebelschicht und des Reifes, die man besonders in tiefgelegenen Ebenen am Morgen und am Abend beobachtet, ein Überwiegen der positiven Ionen und dementsprechend eine größere negative als positive Zerstreuung zur Folge haben. Dieser Deutung widersprechen die Beobachtungen im August durchaus nicht.

Der kleinste Wert für a_- und a_+ fällt in die ersten Stunden nach Sonnenaufgang und der höchste Wert für a_- auf 6^h *p. m.* und für a_+ auf 4^h *p. m.*, für beide stets in die Nachmittagsstunden und nicht in die Frühstunden. Auch aus diesen Beobachtungen würde sich keine Abnahme gegen Mittag ergeben; nur a_- nimmt ab, während a_+ weiter ansteigt.

Beobachtet man die halb bedeckten Tage, so bemerkt man einen hervortretenden Unterschied zwischen den Monaten August und September. Während im August die negative Zerstreuung überwiegt, herrscht im September die positive vor. In beiden Fällen fanden wir jedoch ziemlich hohe Werte, und das wird sicherlich seinen Grund in den aufsteigenden Luftströmungen haben, die fast immer die Kumulusbildung im Sommer begleitet. Überdies verschwindet der regelmäßige Gang im August fast vollständig, während der Verlauf im September fast mit dem an heiteren Tagen identisch ist. Berücksichtigt man nur die Beobachtungen im September, so sind die Werte für a_+ und a_- an halb bedeckten Tagen höher als an heiteren; berücksichtigt man aber auch die Beobachtungen im August, so findet man für a_- einen höheren und für a_+ einen etwas niedrigeren Wert.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß im September sowohl die

1) Um einen Begriff davon zu geben, welchen Einfluß die relative Feuchtigkeit auf die Ionengeschwindigkeiten ausübt, teile ich die folgenden von A. Gockel (Meteorol. Zeitschr., Januar 1908, S. 12) angegebenen Werte mit:

Relative Feuchtigkeit	31—40	41—50	51—60	61—70	71—80	81—90	91—100
V_-	1,33	1,28	1,05	1,06	1.06	0,95	1,02
V_+	1,22	0,99	1,07	0.93	0,92	0,90	0,98

Gockel bemerkt dazu, daß die Werte in der letzten Spalte nicht als sicher gelten können, weil bei der hohen Feuchtigkeit Zweifel darüber entstehen können, ob die Isolationsbedingungen des Apparates noch die besten sind.

positive als die negative Zerstreuung während der bedeckten Tage stärker ist als an heiteren Tagen, daß sie dagegen im August kleiner ist. Das Beobachtungsmaterial, das ich gesammelt habe, reicht allerdings nicht aus, um zu entscheiden, auf welche Ursache dieser Umstand zurückzuführen ist, ob auf Eigentümlichkeiten im allgemeinen Gange der meteorologischen Faktoren, oder auf örtliche Besonderheiten; immerhin kann es zur Erklärung für einige Ergebnisse dienen, welche verschiedene Beobachter erhalten haben, und die einander widersprechen. Einige Forscher haben nämlich an heiteren Tagen höhere Werte beobachtet, andere an bedeckten oder halb bedeckten. Diese Unstimmigkeit verdient besondere Beachtung und vielleicht wird man bei eingehender Vergleichung entscheiden können, worauf sie zurückzuführen ist.

Eine weitere Eigentümlichkeit zeigt sich an bedeckten Tagen: Während nämlich im September das Maximum auf 6^h *p. m.* fällt, fällt es im August auf 2^h *p. m.*, oder, wenn ich diese vereinzelte Beobachtung nicht berücksichtigen will, auf 4^h *p. m.* Nach dieser Zeit nimmt die Zerstreuung bis zum Abend regelmäßig ab. Diesen Verlauf beobachtet man auch an halb bedeckten Tagen.

Was nun die Gewittertage angeht, so fand sich besonders in bezug auf den Wert von q eine Unregelmäßigkeit. So beobachtete ich beispielsweise am 7., an dem um 1^h *p. m.* ein Gewitter auftrat, morgens ein Vorherrschen der positiven Zerstreuung, das bis 4^h *p. m.* zunahm, wo dann $q = 0{,}48$ wurde. Man kann aber nicht sagen, daß jedes Gewitter oder auch nur die Mehrzahl solcher, von einer höheren positiven Zerstreuung begleitet wurde. Am 21. nämlich, an dem gegen Abend im Norden ein Gewitter losbrach, war die negative Zerstreuung viel größer, so daß man von einem Minimum für $q = 0{,}95$ um 10^h *a. m.* zu einem Maximum, $q = 1{,}81$, um 6^h *p. m.* kam. Das Einzige, was sich aus meinen Beobachtungen folgern läßt, ist, daß entweder beide Zerstreuungen, oder wenigstens eine von ihnen, einen ziemlich unregelmäßigen Verlauf zeigen. Wenn E. v. Schweidler[1]) gefunden hat, daß am Morgen von Gewittertagen die Werte für die Zerstreuung hoch sind, und daß man ferner umgekehrt sagen kann, daß, wenn man morgens hohe Werte findet, im Laufe des Tages ein Gewitter eintreten wird, so sind seine Ergebnisse durch meine Beobachtungen in Moncalieri nicht bestätigt worden.

Über die Nebeltage ist wenig zu sagen: Die Beobachtungen anderer Forscher, nach denen der Nebel die Zerstreuung verringert, findet sich

---

1) E. v. Schweidler, Wien. Ber., Dez. 1905.

vollkommen bestätigt. Die Stunden, zu denen man im Monat August für gewöhnlich Nebel haben kann, sind die Morgenstunden, und die niedrigsten Werte, die zuweilen um 10^h *a. m.* beobachtet wurden, sind gerade die, welche Nebeltagen entsprechen.

Aus meinen Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Gang der Zerstreuung ist an heiteren Tagen regelmäßig: Er zeigt ein Maximum in den Nachmittagsstunden und ein Minimum in den Frühstunden; die positive Zerstreuung überwiegt.

2. Die halb bedeckten und bedeckten Tage im September zeigten eine höhere Zerstreuung als die heiteren Tage. Im August war nur an halb bedeckten Tagen der Wert von a_- größer; an bedeckten Tagen war die Zerstreuung kleiner als an heiteren Tagen.

3. Das relative Minimum um Mittag habe ich nicht gefunden.

4. An Gewittertagen zeigte eine der beiden Zerstreuungen einen recht unregelmäßigen Verlauf, und zwar zuweilen a_+, zuweilen a_-.

5. Liegender Nebel verursachte ein starkes Sinken der positiven wie der negativen Zerstreuung.

Bologna, im Februar 1909.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 23. März 1909.)

Berichte.

Die Dielektrizitätskonstanten und die Refraktionsäquivalente.

Von G. Rudorf.

Unter folgenden Annahmen,

1. daß die Moleküle starr und kugelförmig sind,
2. daß sie selbst gute Leiter sind, und
3. daß die Zwischenräume vollkommene Isolatoren sind, hat Clausius die Beziehung

$$K = \frac{1+2g}{1-g} \text{ resp. } \frac{K-1}{K+2} = g$$

abgeleitet. Es bedeuten hier K die Dielektrizitätskonstante und g das Verhältnis des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes (x) zu dem Gesamtvolumen (V). Wir haben also

$$\frac{K-1}{K+2} = g = \frac{x}{V}.$$

Da nun bei konstanter Masse V der Dichte d umgekehrt proportional ist, so folgt

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{x}{V} \cdot \frac{1}{d} = kx,$$

wo k einen Proportionalitätsfaktor darstellt. Nimmt man jetzt an, daß x konstant ist, so folgt die bekannte Clausius-Mosottische Beziehung

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.} = D. \tag{I}$$

Ferner ergibt uns die Maxwellsche elektromagnetische Lichttheorie die Beziehung $K\mu = n_\infty^2$, wo n_∞ den Brechungsexponent für unendlich lange Wellen und μ die magnetische Permeabilität bedeuten. Da nun μ von der Einheit sehr wenig verschieden ist, folgt $K = n_\infty^2$ und durch Einsetzen dieser Beziehung in (I)

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.} \tag{II}$$

Lorenz und Lorentz haben bekanntlich auf theoretischem Wege unabhängig voneinander, die Beziehung

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.} \tag{III}$$

abgeleitet, welche mit (II) eng verknüpft ist.

Man pflegt den Bruch $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ als spezifisches Brechungsvermögen zu bezeichnen, während dies, mit dem Molekular- resp. dem Atomgewicht multipliziert, als Molekular- resp. als Atomrefraktion oder Refraktionsäquivalent benannt wird. Nun sagt uns die physikalische Chemie, daß die Molekularrefraktion einer Verbindung sich additiv aus den Atomrefraktionen der in ihr auftretenden Elemente zusammensetzt; mithin, daß die Atomrefraktion für ein Element eine charakteristische Konstante ist. Inwiefern dies zutrifft, oder vielmehr nicht zutrifft, wird aus dem vorliegenden Bericht hervorgehen, ferner wird sich ergeben, daß die Bedeutung dieser Refraktionsäquivalente für die Chemie sehr überschätzt worden ist. Wir wollen den Bericht folgendermaßen einteilen:

I. Die Dielektrizitätskonstanten und die Clausius-Mosottische Beziehung (S. 40),

II. die Maxwellsche Beziehung (S. 75),

III. die Refraktionsäquivalente (S. 76),

und jedes Kapitel für sich behandeln.

I. Die Dielektrizitätskonstanten und die Clausius-Mosottische Beziehung.

Literatur zu I und II.

1. R. Abegg, Wied. Ann. **60**, 54, 1897.
2. — Wied. Ann. **64**, 256, 1898.
3. — Wied. Ann. **65**, 229, 923, 1898.
4. R. Abegg u. W. Seitz, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 242, 1899.
5. L. Arons u. H. Rubens, Wied. Ann. **42**, 581, 1891; **44**, 206, 1891.
6. H. Augustin, Dissertation Leipzig 1898. Nicht zugänglich; zitiert nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer.
7. K. Bädeker, Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 305, 1901.
8. A. Batschinski, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 119, 1901.
9. U. Behn u. F. Kiebitz, Boltzmann-Festschrift 610 (1904).
10. L. Boltzmann, Wien. Ber. **67**, 17, 1873.
11. — Wien. Ber. **69**, 795, 1874; Pogg. Ann. **153**, 407, 1874.
12. W. Cassie, Phil. Trans. **181**, 1, 1890.
13. E. Cohn, Wied. Ann. **45**, 370, 1892.
14. E. Cohn und P. Zeeman, Wied. Ann. **57**, 15, 1896.
15. R. S. Cole, Wied. Ann. **57**, 310, 1896.
16. W. D. Coolidge, Wied. Ann. **69**, 125, 1899.
17. P. Curie u. Compan, C. R. **134**, 1295, 1902.
18. P. Drude, Wied. Ann. **59**, 17, 1896.
19. — Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 267, 1897.
20. H. E. Eggers, Journ. phys. Chem. **8**, 14, 1904.
21. F. Ehrenhaft, Wien. Ber. **111**, IIa, 1549, 1902.
22. H. O. G. Ellinger, Wied. Ann. **46**, 511, 1892; **48**, 108, 1893.
23. P. Eversheim, Ann. d. Phys. **8**, 539, 1902.
24. — Ann. d. Phys. **13**, 492, 1904; auch Physik. Ztschr. **4**, 503, 1903.
25. J. A. Fleming u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **60**, 358, 1896.
26. — Proc. Roy. Soc. **61**, 2, 299, 316, 358, 368, 380, 1897.
27. A. Franke, Wied. Ann. **50**, 163, 1893.
28. V. Fuchs, Wien. Ber. **98**, IIa, 1240, 1889.
29. H. M. Goodwin u. M. de Kay Thompson, Phys. Rev. **8**, 38, 1899.
30. J. F. H. Gordon, Phil. Trans. **170**, 417, 1879.
31. F. Hasenöhrl, Wien. Ber. **105**, IIa, 460, 1896.
32. — Comm. phys. Lab. Leyden Nr. **51**, 1900.
33. J. Hattwich, Wien. Ber. **117**, IIa, 903, 1908.
34. F. Heerwagen, Wied. Ann. **49**, 272, 1893.
35. C. Heinke, Elektrotechn. Zeitschr. **17**, 483, 499, 1896.

36. F. Hlawati, Wien. Ber. **110**, IIa, 454, 1901.
37. H. Jahn u. G. Möller, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 385, 1894.
38. L. Kahlenberg u. R. B. Anthony, Journ. chim. phys. **4**, 358, 1906.
39. I. Klemenčič, Wien. Ber. **91**, II, 712, 1885.
40. J. Königsberger, Ann. d. Phys. **5**, 113, 1901.
41. R. Ladenburg, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 815, 1901.
42. H. Landolt u. H. Jahn, Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 289, 1892.
43. P. Lebedew, Wied. Ann. **44**, 288, 1891.
44. F. Linde, Wied. Ann. **56**, 546, 1895.
45. C. Linebarger, Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 131, 1896.
46. K. F. Löwe, Wied. Ann. **66**, 390, 1898.
47. J. H. Mathews, Journ. phys. Chem. **9**, 641, 1905.
48. D. Negreano, C. R. **114**, 345, 1892.
49. — Journ. de Phys. (II) **6**, 557, 1887.
50. A. Occhialini, Rend. Linc. **14**, 613, 1905; Physik. Zeitschr. **6**, 669, 1905.
51. A. Palaz, Journ. de Phys. (II) **5**, 370, 1886; auch Diss. Zürich. Ref. Beibl. **11**, 259, 1897.
52. J. Perry u. W. E. Ayrton, Trans. Asiatic Soc. of Japan **1**, 116, 1877.
53. J. C. Philip, Zeitschr. f. physik. Chem. **24**, 18, 1897.
54. J. C. Philip u. D. Haynes, Journ. Chem. Soc. **87**, 998, 1905.
55. M. v. Pirani, Diss. Berlin 1898. Ref. Fortschritte d. Physik.
56. G. Quincke, Wied. Ann. **19**, 705, 1883; **28**, 530, 1886; **32**, 529, 1887.
57. F. Ratz, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 94, 1896.
58. W. Röntgen, Wied. Ann. **52**, 593, 1894.
59. E. Rosa, Phil. Mag. (V) **31**, 188.
60. H. Schlundt, Journ. phys. Chem. **5**, (a) 157, (b) 503, 1901.
61. — Journ. phys. Chem. **8**, 122, 1904.
61a. W. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, 919, 1902; **11**, 112, 1903.
62. L. Silberstein, Wied. Ann. **56**, 661, 1895.
63. G. F. Smale, Wied. Ann. **60**, 625, 1897.
64. A. W. Stewart, Journ. Chem. Soc. **93**, 1059, 1908.
65. K. Tangl, Ann. d. Phys. **10**, 749, 1903.
66. — Ann. d. Phys. **23**, 559, 1907.
67. — Ann. d. Phys. **26**, 59, 1908.
68. S. Tereschin, Wied. Ann. **36**, 792, 1889.
69. C. B. Thwing, Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 286, 1894.
70. F. Tomaszewski, Wied. Ann. **33**, 33, 1888.
71. B. B. Turner, Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 385, 1900.
72. O. U. Vonwiller, Phil. Mag. (VI) **7**, 655, 1904.
73. P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 103, 1903.
74. E. Wilson, Proc. Roy. Soc. **71**, 241, 1903.

Wir werden in diesem ersten Kapitel die Prüfung der Clausius-Mosottischen Beziehung ziemlich ausführlich behandeln, da bisher kein größerer zusammenfassender Bericht hierüber zu existieren scheint und in vielen Lehrbüchern der physikalischen Chemie fast gar nichts über die Gültigkeitsgrenzen dieser Beziehung erwähnt ist, so daß

man aus ihnen den Eindruck bekommen könnte, daß die Beziehung den Tatsachen wirklich entspricht. In der Tat ist das nun durchaus nicht der Fall, sondern die Clausius-Mosottische Beziehung gilt noch viel weniger als die ihr entsprechende Beziehung für den optischen Brechungsexponent. Einen ausführlichen Bericht über die Dielektrizitätskonstanten selbst zu geben, ist nicht beabsichtigt. Die Einteilung dieses Kapitels ist folgende:

a) **Gase und Dämpfe.** Da bei den Gasen bei nicht zu hohen Drucken die Werte von K nicht sehr von 1 verschieden sind, so geht die Clausius-Mosottische Beziehung über in

$$\frac{K-1}{d} = \text{konst.}$$

In dieser Form ist sie von Boltzmann[11]) und Klemenčič[39]) zur Reduktion ihrer beobachteten Werte von K auf 0^0 benutzt worden. Außerdem wurde sie von Lebedew[43]) zur Berechnung des K-Wertes für Luft bei 100^0, 120^0, 126^0, Temperaturen, bei welchen er seine Versuche mit Dämpfen angestellt hat, angewendet. Eine ausgedehnte Untersuchung über den Einfluß der Temperatur auf die Dielektrizitätskonstanten verschiedener Dämpfe verdanken wir Bädeker[7]). Er ging von folgender Überlegung aus.

Setzt man $K-1=\varkappa$, so folgt

$$\frac{\varkappa_1}{3+\varkappa_1}(1+\alpha t_1) = \frac{\varkappa_2}{3+\varkappa_2}(1+\alpha t_2).$$

Da nun $\varkappa_1$ resp. $\varkappa_2$ gegen 3 sehr klein ist, so hat man

$$\varkappa_1 (1+\alpha t_1) = \varkappa_2 (1+\alpha t_2). \qquad \text{(a)}$$

Nimmt man noch für α, den Ausdehnungskoeffizienten, den Wert $\frac{1}{273}$ an, so folgt schließlich

$$\varkappa_1 T_1 = \varkappa_2 T_2,$$

wo T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen bedeuten. Man kann auch natürlich die Gleichung (a) in der Form

$$\varkappa_1 V_1 = \varkappa_2 V_2$$

schreiben. Die folgenden Tabellen geben die Resultate Bädekers wieder:

Schwefelkohlenstoff.

T	$K_{beob.}$	$K_{ber.}$	T
358	1,00245	1,00247	0,877
360	1,00242	1,00245	0,872
382	1,00235	1,00231	0,898
402	1,00220	1,00219	0,885
		i. Mittel	0,883

Schwefeldioxyd.

t	$K_{beob.}$	$K_{ber.}$
0°	1,00993	(1,00993)
10°	1,00932	1,00952
60°	1,00689	1.00802
100°	1,00560	1,00714

Ammoniak.

t	$K_{beob.}$	$K_{ber.}$
20°	1,00718	(1,00718)
60°	1,00541	1,00630
100°	1,00447	1,00561

Methylalkohol.

t	$K_{beob.}$	$K_{ber.}$
110°	1,00600	(1,00600)
130°	1,00521	1,00570
150°	1,00470	1,00545

Äthylalkohol.

t	$K_{beob.}$	$K_{ber.}$
110°	1,00647	(1,00647)
130°	1,00557	1,00616
150°	1,00506	1,00586

Außerdem wurden noch Versuche mit Wasserdampf, Chlorwasserstoff und Stickstoffperoxyd angestellt, die für die genannte Formelprüfung jedoch nicht in Betracht kommen.

Bädeker schließt aus seinen Versuchen, daß, mit Ausnahme des Schwefelkohlenstoffs, die Clausius-Mosottische Beziehung bei den Dämpfen keine Gültigkeit besitzt. Und wenn auch dieser Schluß richtig ist, so ist doch diese abgekürzte Berechnungsart ganz unberechtigt. Vor allem ist der Ausdehnungskoeffizient der Dämpfe bedeutend größer als $\frac{1}{273}$ (= 0,003663). So haben wir z. B.

für SO_2 nach Regnault*) zwischen 0° und 100° $\alpha = 0,003903$,
nach Leduc**) $\alpha = 0,003885$,

---

*) V. Regnault, Ann. chim. phys. (III) 5, 52, 1842.
**) A. Leduc, C. R. 148, 1173, 1909.

für NH_3 nach Perman und Davies*)(0—100°) $\alpha = 0{,}003847$,
nach Leduc $\alpha = 0{,}003797$.

Wir wollen nun die Versuche von Bädeker an diesen zwei Gasen, mit $\alpha = 0{,}0039$ für SO_2 und $\alpha = 0{,}0038$ für NH_3, genau durchrechnen. Dabei nehmen wir an, daß α zwischen 0° und 100° konstant ist, was natürlich auch nicht ganz richtig ist, aber wohl keine große Unsicherheit in sich birgt. Wir wollen aus dem K-Wert für die niedrigste Temperatur D, d. h. $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$ berechnen und hieraus die K-Werte für die höheren Temperaturen zurückberechnen. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate, außerdem noch die D-Werte für jede Temperatur. Die Werte für die Dichte bei 0° sind der Tabelle weiter unten entnommen.

Schwefeldioxyd.

t	d	$K_{beob.}$	$K_{ber.}$	$K_{ber.}$ (Bädeker)	$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = D$
0°	0,002927	1,00993	(1,00993)	(1,00993)	1,127
20°	0,002699	1,00932	1,00915	1,00952	1,148
60°	0,002242	1,00689	1,00760	1,00802	1,022
100°	0,001785	1,00560	1,00635	1,00714	1,042

Ammoniak.

t	d	$K_{beob.}$	$K_{ber.}$	$K_{ber.}$ (Bädeker)	$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = D$
0°	0,0007708	—	—	—	—
20°	0,0009122	1,00718	(1,00718)	(1,00718)	3,353
60°	0,0005950	1,00541	1,00576	1,00630	3,025
100°	0,0004778	1,00447	1,00464	1,00561	3,113

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten ist jetzt bedeutend besser, aber immer noch ungenügend. Aus den D-Werten geht noch hervor, daß die beobachteten K-Werte etwas genauer hätten sein dürfen, aber immerhin scheint hervorzugehen, daß D mit steigender Temperatur abnimmt, statt konstant zu bleiben. Jedenfalls wäre noch weiteres Versuchsmaterial erwünscht, und vor allem muß nicht nur K genau bestimmt werden, sondern auch bei jeder Versuchstemperatur die Dampfdichte, da die Berechnung der Dichte aus dem Ausdehnungskoeffizienten viel zu unsicher ist.

Um Änderung der Dichte zu erzielen, kann man natürlich statt

*) E. P. Perman und J. H. Davies, Proc. Roy. Soc. 78, 28, 1906.

Temperatur auch Druck variieren. Linde[44]) gibt einige Zahlen für komprimierte Kohlensäure (9,4 bis 39,5 Atm.) und komprimiertes Stickoxydul (auch 9,4 bis 39,5 Atm.) bei 15° C an, die aber nicht sehr genau und daher zur Prüfung der Clausius-Mosottischen Beziehung ungeeignet sind. Ausgedehnte Versuche über den Einfluß des Druckes auf K haben Occhialini[50]) und Tangl ausgeführt. Ersterer arbeitete mit Luft. Folgende Tabelle enthält seine Resultate, die sich auf 11° C beziehen. Die Dichten wurden nach einer von Magri (s. w. u. Teil III) angewandten Methode ermittelt und beziehen sich auf den Wert bei 1 Atm. Druck als Einheit.

d	20	40	60	80	100	120	140	160	180
K	1,0101	1,0196	1,0294	1,0387	1,0482	1,0579	1,0674	1,0760	1,0845
$D \times 10^6$	169	162	162	159	158	158	157	154	152
$\frac{K-1}{d} \cdot 10^6$	505	490	490	484	482	482	481	475	469

Tangl[67]) hat dann Luft, Stickstoff und Wasserstoff untersucht. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Die Drucke p sind in Atmosphären angegeben, die Dichten auf $d = 1$ bei 0° und 1 Atm. bezogen und aus Amagats Zahlen berechnet.

Wasserstoff $t = 20^0$.

p	d	K	$D \times 10^7$	$\frac{K-1}{d} \cdot 10^6$	$\frac{K-1}{p} \cdot 10^6$
20	18,33	1,00500	908	273	250
40	36,12	1,00986	907	273	246
60	53,68	1,01460	903	272	243
80	70,87	1,01926	900	272	241
100	87,55	1,02378	898	272	238

Stickstoff $t = 20^0$.

p	d	K	$D \times 10^7$	$\frac{K-1}{d} \cdot 10$	$\frac{K-1}{p} \cdot 10$
20	18,64	1,01086	1935	583	543
40	37,41	1,02185	1932	584	546
60	56,21	1,03299	1935	587	550
80	74,82	1,04406	1934	589	551
100	93,13	1,05498	1932	590	550

Luft $t = 19^0$.

p	d	K	$D \times 10^7$	$\frac{K-1}{d} \cdot 10^6$	$\frac{K-1}{p} \cdot 10^6$
20	18,74	1,01080	1916	577	540
40	37,75	1,02171	1904	576	543
60	56,85	1,03281	1904	577	547
80	75,88	1,04386	1900	578	548
100	94,77	1,05494	1898	580	549

Tangl hatte schon in einer früheren Arbeit[66]) die Luft untersucht. Die experimentellen Werte stimmen mit den oben mitgeteilten sehr gut überein, nur hatte er andere Zahlen für die Dichten angenommen, wobei er zu Schlüssen kam, so z. B., daß $\frac{K-1}{p}$ bei 60—80 Atm. einen Maximalwert besitzt, die durch Anwendung von Amagats Dichten nicht bestätigt wurden.

Vergleicht man die Werte für Luft von Tangl mit denen Occhialinis, so sieht man, daß letztere durchwegs die niedrigeren sind, und das sucht Tangl dadurch zu erklären, daß Occhialini die Kapazität seines Kondensators falsch berechnet hat. Aus Tangls Zahlen würde hervorgehen, daß mit steigendem Druck

beim Wasserstoff D abnimmt, $\frac{K-1}{d}$ konstant ist und $\frac{K-1}{p}$ abnimmt,

beim Stickstoff D fast konstant ist, $\frac{K-1}{d}$ zunimmt und $\frac{K-1}{p}$ zunimmt, und

bei der Luft D abnimmt, $\frac{K-1}{d}$ zunimmt und $\frac{K-1}{p}$ zunimmt.

Wie diese Resultate zu deuten sind, muß vorläufig unentschieden bleiben, jedenfalls wären aber weitere Versuche hierüber seitens eines anderen Forschers sehr erwünscht.

Für 0^0 und 1 Atm. berechnete Tangl folgende Werte:

H_2, $K = 1{,}000273$, N_2, $K = 1{,}000581$, Luft, $K = 1{,}000576$, die jedoch mit denen Boltzmanns und Klemenčičs nicht besonders gut übereinstimmen.

Aus den in diesem Kapitel angeführten Arbeiten geht also hervor, daß von einer allgemeinen Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Beziehung bei den Gasen nicht die Rede sein kann. Diese Tatsache ist auf die unsicheren und unbeweisbaren Annahmen, auf welche die Beziehung beruht, zurückzuführen. Vor allem ist das von den Molekülen selbst eingenommene Volum keine Konstante, sondern eine Funktion

von Temperatur und Druck, dann ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Moleküle eine kugelförmige Gestalt haben. Es wäre interessant, mit einem einatomigen Gas, wie Argon, eine ausgedehnte Untersuchung über den Einfluß von Temperatur und Druck auf K auszuführen.

Wir wollen nun die Werte von K, d und D für die Gase und Dämpfe zusammenstellen, damit wir sie dann mit den entsprechenden Werten für die Flüssigkeiten vergleichen können.

Zu erwähnen ist noch, daß außer den genannten Forschern, Perry und Ayrton[52]) sich mit der Bestimmung von K für einige Gase beschäftigt haben. Die von ihnen gewonnenen Resultate weichen von denen Boltzmanns und Klemencičs sehr ab, stimmen auch unter sich wenig gut überein. Wir wollen sie der Vollständigkeit halber noch separat anführen. Die K-Werte beziehen sich auf Luft = 1. Die unter G angegebenen Zahlen bedeuten das relative Gewicht, welches Perry und Ayrton der Bestimmung beigelegt haben.

	K	G		K	G
Vakuum . . .	0,9984	3	Wasserstoff . .	1,0003	0
	0,9980	1/2		0,9997	2
	0,9985	2		0,9996	2
	0,9988	2		1,0000	2
	0,9986	2		0,9998	2
Kohlensäure .	1,0003	0	Leuchtgas . .	1,0004	2
	1,0004	0	Schwefeldioxyd	1,0024	2
	1,0008	2		1,0050	2

Schlußresultate: Luft 1,0000, Vakuum 0,9985, Kohlensäure 1,0008, Wasserstoff 0,9998, Leuchtgas 1,0004, Schwefeldioxyd 1,0037.

Auf das Vakuum = 1 umgerechnet hat man somit:

Luft $K = 1{,}0015$, Wasserstoff $K = 1{,}0013$, Leuchtgas $K = 1{,}0019$, Kohlensäure $K = 1{,}0023$, Schwefeldioxyd $K = 1{,}0052$.

Bemerkungen zu der Tabelle.

K-Werte. Diese gelten alle für 1 Atm. Druck und für die angegebene Temperatur. Bei H_2, N_2, Luft, CO, CO_2, CH_4, C_2H_4 und N_2O ist der zur Berechnung benutzte Wert, das Mittel aus den Zahlen von Boltzmann und Klemenčič. Bei den Dämpfen ist den Werten von Bädeker, wo diese vorliegen, der Vorzug gegeben worden. Sie sind direkt den Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 772, 1905 entnommen, da Bädeker den betreffenden Abschnitt bearbeitet und darin noch einige Zahlen, die nicht anderswo veröffentlicht sind, mitgeteilt hat.

Dielektrizitätskonstanten der Gase und Dämpfe.

Werte von K nach →	Boltzmann (B.) Lebedew (L.)	Klemenčič	Bädeker (Bd.) Tangl (T.) Hochheim (H.)	Zur Berechnung angewandter K-Werte	d	$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$
Wasserstoff	B. 1,000264 (0°)	1,000264 (0°)	T. 1,000273 (0°)	1,000264 (0°)	0,0000899	0,9788
Helium	—	—	H. 1,000074 (0°)	1,000074 (0°)	0,000177	0,1393
Stickstoff	—	—	T. 1,000581 (0°)	1,000581 (0°)	0,0012507	0,1548
Luft	B. 1,000590 (0°)	1,000586 (0°)	T. 1,000576 (0°)	1,000588 (0°)	0,001293	0,1515
Kohlenoxyd	B. 1,000690 (0°)	1,000695 (0°)	—	1,000692 (0°)	0,0012504	0,1845
Kohlendioxyd	B. 1,000946 (0°)	1,000985 (0°)	—	1,000965 (0°)	0,001968	0,1634
Methan	B. 1,000944 (0°)	1,000953 (0°)	—	1,000948 (0°)	0,0007168	0,4409
Äthylen	B. 1,001312 (0°)	1,001456 (0°)	—	1,001384 (0°)	0,001252	0,3864
Stickoxydul	B. 1,000994 (0°)	1,001158 (0°)	—	1,001076 (0°)	0,0019777	0,1814
Schwefeldioxyd	—	1,001548 (0°)	Bd. 1,00993 (0°)	1,00993 (0°)	0,0029266	1,127
Ammoniak	—	—	Bd. 1,00718 (20°)	1,00718 (20°)	0,0007122	3,353
Wasserdampf	—	—	Bd. 1,00705 (145°)	1,00750 (145°)	0,000525	4,466
Chlorwasserstoff	—	—	Bd. 1,00258 (100°)	1,00258 (100°)	0,0016398	0,5241
Stickstoffperoxyd	—	—	Bd. ca. 1,0018 (60°)	1,0018 (60°)	0,00297	0,2018
Schwefelkohlenstoff . . .	—	1,00290 (0°)	Bd. 1,00239 (100°)	1,00239 (100°)	0,00248	0,321

Dielektrizitätskonstanten der Gase und Dämpfe (Forts.).

Werte von K nach →	Boltzmann (B.) Lebedew (L.)	Klemenčič	Bädeker (Bd.) Tangl (T.) Hochheim (H.)	Zur Berechnung angewandter K-Werte	d	$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$
Tetrachlorkohlenstoff . .	—	—	Bd. 1,00304 (110°)	1,00304 (110°)	0,00491	0,2055
Chloroform	—	—	Bd. 1,00420 (120°)	1,00420 (120°)	0,00371	0,3768
Methylenchlorid	—	—	Bd. 1,00651 (100°)	1,00651 (100°)	0,00278	0,7791
Äthylchlorid	—	1,01552 (0°)	—	1,01552 (0°)	0,00288	1,787
Äthylbromid	—	1,01546 (0°)	—	1,01546 (0°)	0,00487	1,053
Methyläther	—	—	Bd. 1,00743 (0°)	1,00743 (0°)	0,0021096	1,171
Äthyläther	L. 1,0045 (100°)	1,00743 (0°)	Bd. 1,00516 (100°)	1,00516 (100°)	0,00281	0,611
Methylalkohol	L. 1,0057 (100°)	—	Bd. 1,00600 (110°)	1,00600 (110°)	0,00102	1,957
Äthylalkohol	L. 1,0065 (100°)	—	Bd. 1,00647 (110°)	1,00647 (110°)	0,00140	1,538
Methylformiat	L. 1,0069 (100°)	—	—	1,0069 (100°)	0,00196	1,170
Äthylformiat	L. 1,0083 (100°)	—	—	1,0083 (100°)	0,00242	1,140
Methylazetat	L. 1,0073 (100°)	—	—	1,0073 (100°)	0,00242	1,003
Äthylpropionat	L. 1,0140 (120°)	—	—	1,0140 (120°)	0,00273	1,663
Benzol	L. 1,0027 (100°)	—	Bd. 1,00292 (110°)	1,00292 (110°)	0,00248	0,3921
Toluol	L. 1,0043 (126°)	—	—	1,0043 (126°)	0,00281	0,5094

d-Werte. Die Dichten von CO_2, NH_3, N_2O, SO_2, HCl, $(CH_3)_2O$ und CH_4 sind den Mém. de la soc. de phys. et d'hist. nat. de Genève **35**, 547—694, 1908, die von CO, H_2 und N_2 einer Abhandlung von Guye (Journ. de Phys. **3**, 321, 1905) entnommen. Der Wert für Ammoniak ist mit dem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{0-100} = 0{,}0038$ von 0^0 auf 20^0 umgerechnet worden (s. oben). Der Wert für Stickstoffperoxyd ist aus den Angaben von Deville und Troost (C. R. **64**, 237, 1867) berechnet worden. Der Wert für Luft ist der von Leduc (Ann. chim. phys. [VII] **15**, 26, 1898) gefundene, der für Helium einer Abhandlung von Rudorf (Phil. Mag. [VI] **17**, 795, 1909) entnommen. Die Dichten der Dämpfe wurden aus dem Molekulargewicht, unter der Annahme, daß die Dämpfe aus einfachen Molekülen bestehen, berechnet. Diese Annahme schließt wohl nach den neueren Untersuchungen von Ramsay und Steele*) (Phil. Mag. [VI] **6**, 492, 1903; Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 348, 1903), Wachsmuth (Boltzmann-Festschrift S. 923, 1904) und Blackman (Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 768, 881, 1588, 4141, 1908) u. a. m. keinen großen Fehler in sich. Dasselbe gilt für die Annahme von $\frac{1}{273} = 0{,}003663$ für den Ausdehnungskoeffizienten des Sauerstoffs ($\alpha = 0{,}003669$). Dagegen ist die Annahme desselben Wertes für die Dämpfe mangels besserer Daten sehr unsicher. Für das Litergewicht des Sauerstoffs bei 0^0 und 760 mm wurde der Wert 1,4292 g angenommen. Es ergibt sich somit für die Dichte des Dampfes vom Molekulargewicht M:

$$\alpha = 0{,}0014292 \times \frac{M}{32} \times \frac{273}{273 + t}$$

$$= 0{,}0122 \times \frac{M}{273 + t}.$$

D-Werte. Diese gelten offenbar nur für die angegebenen Temperaturen, da D keine Konstante ist. So ist z. B. für SO_2 bei 0^0 $D = 1{,}127$, bei 100^0 $D = 1{,}042$, für Methylalkohol (mit $\alpha = 0{,}003663$) bei 110^0 $D = 1{,}538$, bei 150^0 $D = 1{,}409$. Auch ist ihnen offenbar kein großer Wert beizulegen, da die K- und auch schließlich die d-Werte sehr unsicher sind.

b) Flüssigkeiten. Über den Einfluß der Temperatur auf die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten liegt eine Reihe Abhandlungen vor, und zwar war Palaz[51]) der erste, der sich damit be-

*) Vgl. hierzu M. Reinganum, Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 697, 1904; P. A. Guye, C. R. **145**, 1330, 1907; A. Leduc, C. R. **148**, 832, 1909.

schäftigt hat. Er untersuchte Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff. Ihm folgte Fuchs[28]) mit Vaselinöl und Cassie[12]) mit Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Glyzerin, Benzol, „Benzylene"*), Olivenöl und Paraffinöl. Wir begnügen uns damit, an dieser Stelle nur die Resultate anzuführen. Der Vergleich mit den Resultaten anderer Beobachter soll weiter unten im Zusammenhang erfolgen.

Resultate von **Palaz:**

Toluol.

t	3,6°	17,2°	44,8°
K	2,3751	2,3649	2,2637

Benzol.

t	15,8°	18,7°	32,3°	47,2°
K	2,3407	2,3309	2,2837	2,2483

Schwefelkohlenstoff.

t	2,8°	14,8°	16,7°
K	2,6296	2,6150	2,6033

Resultate von **Fuchs:**

Vaselinöl.

t	16,5°	57,9°	88,6°	121,6°
K	2,1924	2,1409	2,1070	2,0727

Formel $K_{t_2} = K_{t_1}\,[1 - 0{,}0005195\,(t_2 - t_1)]$.

Resultate von **Cassie:**

Schwefelkohlenstoff.

t	15°	35°	43°
K	1,0000	0,9130	0,8940

Glyzerin.

t	18°	41°	61°
K	1,0000	0,8500	0,7760

Benzol.

t	15°	39°	58,5°
K	1,0000	0,9665	0,9507

Terpentinöl.

t	20°	36°	49°	62°
K	1,0000	0,9800	0,9700	0,9600

Olivenöl.

t	17°	38°	51°	59°	68°
K	1,0000	0,9530	0,9140	0,9130	0,8670

*) Was unter diesem Ausdruck zu verstehen ist, ist nicht ganz klar. Graetz (Winkelmanns Hdb., 2. Aufl., Bd. IV, S. 130) faßt es als Benzin auf, obgleich er dann die Zahlen für Benzol und Benzin verwechselt hat. Wahrscheinlich ist es vielleicht, daß darunter der Kohlenwasserstoff des Radikals Benzyl, also das Toluol, zu verstehen ist.

„Benzylene“.

t	19°	41°	52°	63°
K	1,0000	0,9870	0,9640	0,9350

Paraffinöl.

t	18°	36,5°	49,5°	54°
K	1,0000	1,040	1,080	1,081

Mit Ausnahme des Paraffinöls*) haben hiernach alle Flüssigkeiten einen negativen Temperaturkoeffizienten. Dasselbe fand dann Rosa[59]) beim Wasser und beim Äthylalkohol, und zwar

$$\text{beim Wasser } \frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dt} = -0{,}0046 \text{ für } t = 20^0 \text{ C}$$

$$\text{beim Äthylalkohol } \frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{dt} = -0{,}0038 \text{ für } t = 20^0 \text{ C.}$$

Überhaupt ist dieses Verhalten bei Flüssigkeiten, wie bei Dämpfen, eine allgemeine Erscheinung.

Negreano[48]) hat Benzol, Toluol und Xylol näher untersucht. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen mitgeteilt und lassen sich durch nachstehende Formeln darstellen:

Benzol $K_t = K_{15}\,[1 - 0{,}001433\ (t - 15) + 0{,}0000253\,(t - 15)^2]$,
Toluol $K_t = K_{14}\,[1 - 0{,}0019103\,(t - 14) + 0{,}0000539\,(t - 14)^2]$,
Xylol $K_t = K_{15}\,[1 - 0{,}001392\ (t - 15) + 0{,}0000133\,(t - 15)^2]$.

Benzol.

t	5°	10°	15°	18°	20°	22°
$K_{beob.}$	2,2004	2,1695	2,1534	2,1460	2,1375	2,1342
$K_{ber.}$	2,1898	2,1707	2,1534	2,1446	2,1393	2,1344
Diff. $\times 10^4$	+ 106**)	− 6	± 0	+ 14	− 18	− 2

t	25°	29°	31°	35°	40°
$K_{beob.}$	2,1280	2,1190	2,1180	2,1143	2,1091
$K_{ber.}$	2,1279	2,1208	2,1179	2,1134	2,1103
Diff. $\times 10^4$	+ 1	− 18	+ 1	+ 9	− 12

Toluol.

t	6°	8°	10°	12°	14°	16°
$K_{beob.}$	2,2993	2,2835	2,2715	2,2652	2,2537	2,2433
$K_{ber.}$	2,2959	2,2839	2,2728	2,2626	2,2537	2,2455
Diff. $\times 10^4$	+ 34	− 4	− 13	+ 26	± 0	− 22

*) Nach Hasenöhrl (s. w. u.) sind Cassies Zahlen für Paraffinöl sicher falsch.

**) In der Originalabhandlung steht hier 6 statt 106.

t	18°	20°	22°	24°	26°	28°
$K_{beob.}$	2,2370	2,2278	2,2228	2,2202	2,2183	2,2159
$K_{ber.}$	2,2384	2,2270	2,2218	2,2195	2,2172	2,2159
Diff. $\times 10^4$	− 14	+ 8	+ 10	+ 7	+ 11	± 0

Xylol.

t	15°	18°	20°	22°	24°	26°
$K_{beob.}$	2,2910	2,2883	2,2748	2,2698	2,2647	2,2623
$K_{ber.}$	2,2910	2,2881	2,2758	2,2701	2,2647	2,2596
Diff. $\times 10^4$	+ 0	+ 2	− 10	− 3	+ 0	+ 27
t	28°	30°	31°	33,5°	37,5°	45,5°
$K_{beob.}$	2,2593	2,2571	2,2468	2,2414	2,2307	2,2222
$K_{ber.}$	2,2546	2,2520	2,2477	2,2424	2,2346	2,2220
Diff. $\times 10^4$	+ 47	+ 51	− 9	− 10	− 39	+ 2

Keiner der obengenannten Forscher hat die Prüfung der Clausius-Mosottischen Beziehung an seinen Resultaten versucht.

Wir kommen nun zu den Untersuchungen von Cohn [13]), Heerwagen [34]), Franke [27]), Thwing [69]), Ratz [57]), Drude [18]) und Coolidge [16]) über das Wasser.

Cohn hat direkt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen ($\lambda = 292{,}4$ in Luft) zwischen 9,5° und 35,3° gemessen. Die so gewonnenen Werte für n^2 (n = Brechungsexponent) ergaben gute Konstanz des Clausius-Mosottischen Ausdrucks.

Folgende Tabelle enthält die Resultate:

t	9,5°	10,5°	16,8°	19,8°	27,2°	31,7°	33,5°
n	8,73	8,68	8,57	8,53	8,43	8,28	8,19
$n^2 (= K)$	76,2	75,3	73,5	72,7	71,0	68,6	67,1
d*)	0,9998	0,9997	0,9988	0,9983	0,9965	0,9952	0,9949
D**)	0,9618	0,9612	0,9616	0,9616	0,9623	0,9620	0,9614

Die Resultate von Heerwagen jedoch lassen sich besser mittels einer von ihm vorgeschlagenen linearen Formel — $K_t = 80{,}878 - 0{,}362\,(t - 17)$ — wiedergeben, wie aus umstehender Tabelle hervorgeht.

Offenbar nimmt K mit steigender Temperatur rascher ab als es nach der Clausius-Mosottischen Beziehung tun sollte, ferner müßte, wenn diese Beziehung gilt, K bei 4° einen Maximalwert besitzen. Das

*) Entnommen Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 37, 1905.

**) $D = \frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$ wie oben bei den Dämpfen.

t	20,75°	16,35°	14,65°	12,75°	9,85°	4,70°
$K_{beob.}$	79,56	81,04	81,69	82,44	83,52	85,49
$K_{ber.}$ aus Formel	79,56	81,11	81,73	82,42	83,47	85,33
$K_{ber.}$ aus C. M. Ausdruck	79,56	81,40	82,00	82,60	83,29	83,89

ist aber nicht der Fall. Franke fand, daß zwischen ca. 2° und ca. 25° K stetig abnimmt. Wir führen den in Betracht kommenden Teil seiner Tabelle hier an:

t	2,3—2,9°	3,0—3,9°	4,0—4,9°	5,1—6,2°	6,8—9,0°	9,2—10,5°
K	90,68	89,85	88,49	87,55	86,29	85,35

usw.

Dagegen will Thwing bei 4° ein Maximum gefunden haben. Er bestimmte K zwischen 0° und 80°. Wir geben hier einen Teil seiner Resultate wieder:

t	0°	2°	4°	6°	7°	9°	12°
K	79,46	80,84	85,20	80,84	79,40	77,95	76,20

usw.

Dieser Befund ist von keinem anderen Forscher bestätigt worden. So fand z. B. Coolidge:

t	3,5°	13,6°	19°	24,7°	39,0°
K	86,7	82,9	80,9	78,6	73,6

und Ratz:

t	0,75°	1,03	1,86°	3,04°	3,43°
K (Reihe I)	—	87,59°	—	—	86,53°
K (Reihe II)	87,48°	—	87,22°	86,71°	—

t	4,16°	4,43°	5,37°	5,47°
K (Reihe I)	—	85,98°	—	85,76°
K (Reihe II)	86,14°	—	85,84°	—

Auch Drude (siehe die nächste Tabelle) und in letzter Zeit Vonwiller[72]) haben den Befund Thwings nicht bestätigen können. Nach dieser Richtung hin müssen wir also die Clausius-Mosottische Beziehung als ungenügend beurteilen. Da Drude den K-Wert (resp. n^2) innerhalb weiter Grenzen sorgfältig bestimmt hat, wollen wir an seinen Zahlen die Clausius-Mosottische Beziehung näher prüfen. Die Werte für d sind den Landolt-Börnstein-Meyerhofferschen Tabellen l. c. entnommen.

t	$n^2 = K$	d	D	t	$n^2 = K$	d	D
0,2°	87,33	0,9999	0,9665	49,8°	70,01	0,9882	0,9696
4,1°	86,02	1,0000	0,9658	54,8°	68,60	0,9858	0,9709
7,9°	84,49	0,9999	0,9654	59,7°	67,17	0,9833	0,9729
11,6°	83,41	0,9996	0,9649	66,0°	66,02	0,9800	0,9754
16,9°	81,20	0,9988	0,9654	70,1°	64,83	0,9779	0,9766
25,8°	77,99	0,9969	0,9654	72,8°	63,68	0,9762	0,9779
39,7°	73,44	0,9924	0,9674	76,3°	62,82	0,9741	0,9792
45,4°	71,28	0,9901	0,9687				

D ist also keineswegs konstant, sondern geht bei ca. 12° durch ein Minimum. Drude gibt noch folgende Formel für die Abhängigkeit der K-Werte von der Temperatur an: $K_t = 88{,}23 - 0{,}4044\,t + 0{,}001035\,t^2$. Aber auch die Werte von Thwing trotz des Maximums bei 4° geben keinen konstanten D-Wert. Überhaupt ist hier der Verlauf von D ein höchst sonderbarer, und zwar zeigt sich bei 4° ein Maximum und bei ca. 12° ein Minimum. Diese Temperatur des Minimums stimmt mit der Drudes gut überein. Folgende Tabelle gibt Resultate Thwings wieder.

t	K	d	D	t	K	d	D
0°	79,46	0,9999	0,9632	15°	75,50	0,9991	0,9623
2°	80,84	0,9999	0,9638	20°	73,92	0,9982	0,9623
4°	85,20	1,0000	0,9656	27°	72,70	0,9965	0,9632
6°	80,84	0,9999	0,9638	40°	69,80	0,9922	0,9658
7°	79,40	0,9999	0,9632	65°	64,32	0,9806	0,9716
9°	77,95	0,9998	0,9629	80°	60,50	0,9718	0,9795
12°	76,20	0,9995	0,9620	88°	57,90	0,9667	0,9826

Wir gehen nun zu den anderen Flüssigkeiten über. Hasenöhrl[31]) untersuchte Benzol, Mandelöl, Vaselinöl und Paraffinöl, und fand dabei die Clausius-Mosottische Beziehung als im allgemeinen zutreffend. Folgende Tabelle enthält, als Beispiel, die Resultate für Benzol:

t	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
d	0,8907	0,8854	0,8800	0,8747	0,8695	0,8643	0,8592
$K_{\text{beob.}}$	2,1416	2,1295	2,1187	2,1102	2,1030	2,0971	2,0920
$K_{\text{ber.}}$	2,1416	2,1320	2,1224	2,1128	2,1032	2,0936	2,0840

Zu dem entgegengesetzten Schluß kam Ratz[57]). In den folgenden Tabellen sind nur die D-Werte, die natürlich konstant sein sollten, angegeben:

Benzol.

t	5°	15°	30°	48°
$D \times 10^2$	33,251	33,376	33,518	33,772

Toluol.

t	0°	15°	30°	45°
$D \times 10^2$	35,658	35,634	35,610	35,708

Äther.

t	— 10°	0°	+ 15°	30°
$D \times 10^2$	75,539	74,423	72,999	71,676

Schwefelkohlenstoff.

t	— 7°	+ 5°	20°	37°
$D \times 10^2$	27,239	27,328	27,346	27,474

Chloroform.

t	— 10°	0°	+ 15°	30°	45°
$D \times 10^2$	38,26	37,78	37,26	36,78	36,31

Wasser.

t	4°	10°	20°	30°
$D \times 10^2$	96,600	96,529	96,454	96,572

Anilin.

t	0°	15°	30°	45°	60°	75°
$D \times 10^2$	65,59	65,07	64,57	64,13	64,74	63,48

Amylalkohol.

t	0°	15°	30°	45°	60°
$D \times 10^2$	102,34	101,80	100,84	99,52	97,84

Äthylalkohol (99,86 proz.).

t	0°	15°	30°	45°	60°
$D \times 10^2$	111,81	112,57	113,21	113,88	114,67

Mit steigender Temperatur nimmt D bei Benzol, Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol zu, bei Äther, Chloroform, Anilin und Amylalkohol ab, während bei Toluol und Wasser es durch ein Minimum geht. Wie diese Tatsachen zu deuten sind, läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Abegg[1]) hat dann bis zur Temperatur des Kohlensäureschnees die Dielektrizitätskonstanten von Toluol, Azeton, Äther, Amylalkohol und 99,8 proz. Äthylalkohol verfolgt. In allen Fällen nahm K mit sinkender Temperatur zu. Abegg fand, daß die K-Werte sich durch die empirische Formel

$$K = c\,e^{-\frac{T}{191}},$$

wo c eine für jede Substanz charakteristische Konstante ist, darstellen lassen. Dieselbe Formel gibt auch die Resultate von Heerwagen und Drude für Wasser gut wieder[2]). Gemeinschaftlich mit Seitz[4]) hat dann Abegg Amyl-, Isobutyl-, Propyl-, Äthyl- und Methylalkohol und Nitrobenzol untersucht, wobei die Temperaturbestimmungen genauer erfolgten, als bei der ersten Arbeit. Die Resultate lassen sich wieder durch obige Formel wiedergeben, sind aber leider zur Prüfung der Clausius-Mosottischen Beziehung nicht zu verwenden, da über die Dichten genannter Körper bei den in Betracht kommenden Temperaturen nichts bekannt ist. Folgende Tabellen enthalten die Resultate von Abegg und Seitz:

K für Alkohole.

Temperatur	+ 16°	± 0°	— 21,3°	— 34°	— 67°	— 80°
Amyl $c = 73,1$	16,1	17,6	19,7	20,9	—	27,0
Isobutyl $c = 91,4$	20,3	21,8	24,5	26,2	—	33,7
Propyl $c = 104,0$	22,7	24,8	27,8	29,1	35,7	37,6
Äthyl $c = 119,1$	26,2	28,4	32,1	34,2	40,8	44,5
Methyl $c = 146,3$	32,4	34,9	39,8	42,4	—	53,9

Temperatur	— 102°	(— 113°)	— 117°	— 125,9°	(— 126°)	(— 143°)
Amyl $c = 73,1$	30,9	—	32,85	—	—	—
Isobutyl $c = 91,4$	32,1 (?)	—	—	—	—	—
Propyl $c = 104,0$	—	—	45,5	47,7	48,0	—
Äthyl $c = 119,1$	—	—	—	54,9	—	62,7
Methyl $c = 146,3$	56,7	64,2	—	—	—	—

K für Nitrobenzol $c = 171$.

t	+ 33°	+ 19°	+ 16°	+ 14°	+ 0°	— 7°	— 9°
K	34,9	37,1	37,5	38,5	40,3	42,8	43,3

Die in Klammern angegebenen Temperaturen sind aus den K-Werten berechnet. Sie sind diejenigen Temperaturen, bei welchen K ein Maximum erreichte, und da beim Übergang in den festen Zustand K sehr abnimmt (s. w. u.), so liegen diese Temperaturen nach Abegg und Seitz wohl dicht an den Schmelzpunkten. Da die Alkohole bei niedrigen Temperaturen sehr zähflüssig werden, so sind die entsprechenden K-Werte etwas unsicher.

Die Zähflüssigkeit der Alkohole bei tiefen Temperaturen, sowie das von Abegg nnd Seitz beim Festwerden beobachtete Zusammentreffen, welches wohl einer stärkeren Polymerisation zuzuschreiben ist, haben Carrara und Coppadoro*) bestätigt. Auch haben diese Forscher sowie Guttmann**) die Frier- resp. Schmelzpunkte bestimmt. Die Gefrierpunkte sind nach Carrara und Coppadoro folgende:

Methylalk. — 94° (krist.), Äthylalk. — 112° (krist.), n-Propylalk. — 127° (glasig), i-Propylalk. — 85,8° (krist.) und — 121° (glasig), i-Butylalk. — 108° (glasig), Amylalk. — 117,2° (glasig).

Nach Guttmann sind die Schmelzpunkte für

Methylalk. — 97,8°, Äthylalk. — 117,3°.

Der Gefrierpunkt des reinen Nitrobenzols ist nach Hansen***) + 5,71°.

Sind sämtliche Temperaturangaben richtig, so waren bei den Versuchen von Abegg und Seitz Methyl- und Äthylalkohol sowie Nitrobenzol stark unterkühlt, oder nicht sehr rein.

Eine sehr ausgedehnte Untersuchung bis über die kritische Temperatur hinaus an Schwefeldioxyd, Äther und Chloräthyl hat Eversheim[23]) ausgeführt. Aus dem reichhaltigen Zahlenmaterial wollen wir nur die D-Werte anführen. Diese sind in den drei folgenden Tabellen enthalten:

Schwefeldioxyd.

t	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
D	0,592	0,598	0,603	0,609	0,615	0,619	0,623

t	100°	110°	120°	130°	140°	150°
D	0,629	0,632	0,634	0,637	0,653	0,677

Äther.

t	15°	33°	50°	70°	90°
D	0,725	0,697	0,669	0,652	0,620

*) G. Carrara u. A. Coppadoro, Gazz. chim. ital. **33**, I, 329, 1903.
) L. F. Guttmann, Journ. chem. soc. **87, 1037, 1905.
***) F. C. C. Hansen, Zeitschr. f. physik. Chem. **48**, 593, 1904.

t	110°	130°	150°	170°	190°
D	0,600	0,584	0,570	0,548	0,535

Chloräthyl.

t	170°	175°	180°	183°	185,5°
D	1,08	1,11	1,17	1,19	1,24

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, daß D eine ausgesprochene Funktion der Temperatur ist, und zwar muß diese Funktion eine ziemlich komplizierte sein, da der Gang der D-Werte nicht immer derselbe ist.

In einer zweiten Arbeit[24]) hat dann Eversheim Äther, Schwefelwasserstoff und Chlor untersucht, wobei sich herausstellte, daß man verschiedene Werte für K bekommt, je nachdem die Flüssigkeit bewegt wird oder nicht. Zur Prüfung der Clausius-Mosottischen Beziehung lassen sich die gewonnenen Zahlen nicht verwenden, da man über die Dichten des Chlors und des Schwefelwasserstoffs zwischen den in Betracht kommenden Temperaturen keine Daten hat.

Tangl[65]) hat noch zwischen weiten Temperaturgrenzen Benzol, Toluol, m-Xylol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Äther untersucht. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die K-Werte lassen sich nach Tangl durch folgende Formeln wiedergeben:

Benzol $K_t = 2{,}322\,[1 - 0{,}000794\,t + 0{,}000000259\,t^2]$,

Toluol $K_t = 2{,}430\,[1 - 0{,}000977\,t + 0{,}000000463\,t^2]$,

m-Xylol $K_t = 2{,}417\,[1 - 0{,}000796\,t - 0{,}0000001074\,t^2]$,

Schwefelkohlenstoff $K_t = 2{,}676\,[1 - 0{,}000929\,t - 0{,}000000571\,t^2]$ *),

Chloroform $K_t = 5{,}265\,[1 - 0{,}00410\,t + 0{,}00001510\,t^2 - 0{,}00000003329\,t^3]$.

Benzol.

t	K	$v = \frac{1}{d}$	D
0°	2,322	1,1110	0,3398
50°	2,223	1,1809	0,3430
100°	2,131	1,2614	0,3454
150°	2,032	1,3678	0,3501
200°	1,929	1,5146	0,3581

Schwefelkohlenstoff.

t	K	d	D
0°	2,676	1,2930	0,2772
50°	2,548	1,2220	0,2785
100°	2,413	1,1410	0,2806
150°	2,269	1,0410	0,2855
200°	2,118	0,9290	0,2922

*) Diese Gleichung habe ich aus den in der Tabelle mitgeteilten Zahlen berechnet. In der Originalabhandlung stehen irrtümlicherweise in der Klammer dieselben Zahlen wie für Toluol. (G. R.)

Äther.

t	K	$v = \frac{1}{d}$	D
18°	4,360	1,3981	0,7386
40°	3,966	1,4507	0,7212
60°	3,652	1,5039	0,7056
80°	3,375	1,5639	0,6936
100°	3,122	1,6378	0,6783
120°	2,890	1,7343	0,6703
140°	2,658	1,8547	0,6602
160°	2,408	2,029	0,6482
180°	2,124	2,340	0,6378
193°	1,885	2,700	0,6150
193,3° (krit.)	1,533	4,065	0,6132

Toluol.

t	K	$v = \frac{1}{d}$	D
0°	2,430	1,1336	0,3659
50°	2,315	1,1970	0,3648
100°	2,204	1,2700	0,3638

m-Xylol.

t	K	$v = \frac{1}{d}$	D
0°	2,417	1,1390	0,3654
50°	2,320	1,1965	0,3656
100°	2,222	1,2640	0,3658
130°	2,162	1,3112	0,3661

Chloroform.

t	K	$v = \frac{1}{d}$	D
0°	5,265	0,6552	0,3846
20°	4,863	0,6708	0,3775
40°	4,517	0,6883	0,3715
60°	4,218	0,7072	0,3660

Der Gang der D-Werte stimmt mit dem von Eversheim und Ratz gefundenen gut überein.

Wir wollen nun die von den verschiedenen Beobachtern gewonnenen Resultate untereinander vergleichen. Die absoluten Werte stimmen fast niemals miteinander überein. Jeder Beobachter bekommt, je nach der von ihm angewandten Versuchsmethode, einen anderen Wert für K. So fanden z. B. für Benzol bei 15°, um nur die in diesem Bericht erwähnten Forscher aufzuführen:

Hasenöhrl $K = 2{,}1295$, Negreano $K = 2{,}1534$, Ratz $K = 2{,}2729$, Tangl $K = 2{,}313$.

Diese Diskrepanzen können nicht durch etwaige Verunreinigungen in der Versuchsflüssigkeit oder durch Versuchsfehler erklärt werden; sie sind eben durch die Versuchsmethode bedingt. Unter diesen Umständen wäre es wohl richtiger, von einer Dielektrizitätszahl statt von einer Dielektrizitätskonstante zu sprechen.

Vergleichen wir die oben angegebenen D-Werte für Äther von Tangl mit den entsprechenden Werten von Eversheim, so fällt die große Nichtübereinstimmung sofort ins Auge. Dies rührt erstens daher,

daß die von den beiden Forschern angenommenen Werte für die Dichte ganz verschieden sind und zweitens daher, daß die K-Werte auch verschieden sind. Folgende Tabelle gibt den Vergleich zwischen den beiden Werten für die Dichte, wobei zu bemerken ist, daß Eversheim seine Werte selbst bestimmt hat:

t	40°	60°	80°	100°	120°	140°	180°
d (Eversheim)	0,699	0,673	0,646	0,621	0,589	0,551	0,445
v (Eversheim) $= \frac{1}{d}$	1,431	1,486	1,548	1,610	1,697	1,814	2,252
v (Tangl)	1,4508	1,5039	1,5639	1,6378	1,7343	1,8547	2,340

Die nächste Tabelle gibt den Vergleich zwischen den K-Werten wieder:

t	40°	60°	80°	100°	120°	140°	180°
K (Eversheim)*)	3,77	3,46	3,15	2,87	2,60	2,39	1,95
K (Tangl)	3,966	3,652	3,375	3,122	2.890	2,658	2,124

Aus diesen Zahlen geht auch hervor, daß Eversheim eine größere Änderung von K mit den Temperaturen gefunden hat als Tangl. Denn es ist z. B.

$K_{40} : K_{100} = 1{,}314$ nach Eversheim und 1,270 nach Tangl,
und $K_{40} : K_{180} = 1{,}933$ „ „ „ 1,867 „ „

Um die K-Werte von Tangl mit denen von Ratz zu vergleichen, sind aus den von Tangl angegebenen Formeln die K-Werte für die bei Ratz in Betracht kommenden Temperaturen berechnet worden. Wenn nun beide Forscher denselben Einfluß der Temperatur konstatiert hätten, so müßte das Verhältnis der beiden K-Werte für jede Temperatur konstant sein. Das ist es aber nicht, wie aus folgenden Tabellen hervorgeht:

	Benzol				Toluol			
t	5°	15°	30°	48°	0°	15°	30°	45°
K (Tangl) $= K_T$	2,313	2,295	2,270	2,236	2,430	2,394	2,359	2.2860
K (Ratz) $= K_R$	2,2729	2,2582	2,2336	2,2078	2,3768	2,3444	2.3120	2,326
$K_T : K_R$	1,017	1,016	1,016	1,013	1,022	1,022	1,021	1,017

*) Um diese K-Werte zu erhalten, habe ich mit den von Eversheim mitgeteilten Werten eine Kurve konstruiert und dann die, den genannten Temperaturen entsprechenden K-Werte, daraus abgelesen (G. R.).

	Schwefelkohlenstoff				Chloroform				
t	-7^0	$+5^0$	20^0	27^0	-10^0	$\pm 0^0$	$+15^0$	30^0	45^0
K(Tangl) $= K_T$	2,692	2,663	2,626	2,607	5,475	5,265	4,942	4,623	4,304
K(Ratz) $= K_R$	2,6496	2,6233	2,5818	2,5435	5,322	5,086	4,800	4,542	4,302
$K_T : K_R$	1,016	1,015	1,017	1,025	1,029	1,035	1,030	1,017	1,000

Auf dieselbe Weise lassen sich die K-Werte von Hasenöhrl (K_H) für Benzol, und die K-Werte von Negreano (K_N) für Benzol und Toluol mit denen Tangls (K_T) vergleichen:

	Benzol							Toluol	
t	15^0	30^0	40^0	t	15^0	30^0	40^0	10^0	20^0
K_T	2,295	2,270	2,250	K_T	2,295	2,270	2,250	2,406	2,382
K_H	2,1295	2,1030	2,0920	K_N	2,1534	2,1185	2,1091	2,2715	2,2278
$K_T : K_H$	1,075	1,079	1,075	$K_T : K_N$	1,065	1,072	1,067	1,059	1,045

Bei den Versuchen von Cassie und Palaz ist einfach das Verhältnis der K-Werte für die Endtemperaturen dem entsprechenden aus Tangls Formel ermittelten gegenübergestellt:

	Werte von K_2/K_1 für		
	Benzol $15{,}8—47{,}2^0$	Toluol $3{,}6—44{,}8^0$	Schwefelkohlenstoff $2{,}8—16{,}7^0$
Palaz	0,9601	0,9535	0,9900
Tangl	0,9740	0,9588	0,9870

	Werte von K_2/K_1 für		
	Benzol $15—58{,}5^0$	Toluol $19—63^0$	Schwefelkohlenstoff $15—43^0$
Cassie	0,9507	0,9350	0,8940
Tangl	0,9419	0,9541	0,9716

Was die anderen von Cassie untersuchten Stoffe betrifft, so liegen für Glyzerin und Terpentinöl keine weiteren Beobachtungen vor. Die Zahlen für Paraffinöl sind nach Hasenöhrl sicher falsch, kommen daher nicht weiter in Betracht. Für Olivenöl liegen noch Messungen von Heinke[35]) vor. Er gibt folgende Formel an:

$$K = 3{,}108\,[1 - 0{,}00364\,(t - 20)].$$

Verglichen mit Cassies Werten haben wir dann $K_{68} : K_{17} = 0{,}8670$ nach Cassie und 0,8166 nach Heinke. Die Versuche von Fuchs

mit Vaselinöl lassen sich mit denen Hasenöhrls vergleichen. Hasenöhrl gibt für diese Flüssigkeit folgende Formel an:

$$K_t = 2{,}1179\,[1 - 0{,}000738\,(t - 20) + 0{,}0000072\,(t - 20)^2],$$

die jedoch nur für das Temperaturgebiet 20—50° C aufgestellt wurde. Hieraus ergibt sich dann $K_{16,5^\circ} = 2{,}122$ und $K_{57,9^\circ} = 2{,}079$. Das Verhältnis $K_{16,5^\circ} : K_{57,9^\circ}$ folgt hieraus zu 1,026 und aus Fuchsens Zahlen zu 2,1924 : 2,1409 = 1,024.

Aus dem oben Mitgeteilten geht hervor, daß D durchaus keine Konstante, sondern eine ausgesprochene, anscheinend komplizierte Temperaturfunktion ist. Ferner hat es sich gezeigt, daß weder die absoluten noch die relativen K-Werte für die verschiedenen Temperaturen untereinander besonders gut übereinstimmen. Wenn nun, je nach der Versuchsmethode, ein anderer K-Wert herauskommt, so ist es kaum berechtigt, von einer Dielektrizitätskonstante zu sprechen, sondern man soll für K einen anderen Ausdruck — etwa Dielektrizitätszahl — wählen.

Aber auch über den Einfluß des Druckes auf K liegen Versuche vor, und zwar von Röntgen[58]) und Ratz[57]). Röntgen fand, daß bei Wasser und Alkohol K sich weniger als 1 Proz. ändert, wenn der Druck von 1 Atm. auf 500 Atm. erhöht wird. Nach Amagat ist der Kompressibilitätskoeffizient (β) des Wassers bei 14,25° = 0,0000439. Setzen wir nun $d = 1$ bei 1 Atm. Druck, so folgt für 500 Atm. $d = 1{,}0224$. Nehmen wir für K_1 bei 1 Atm. den Wert 80 an, so haben wir

$$\frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = D = \frac{K_{500} - 1}{K_{500} + 2} \cdot \frac{1}{d_{500}},$$

woraus $D = 0{,}9634$ und $K_{500} = 198$, d. h. es müßte, wenn die Clausius-Mosottische Beziehung gilt, K von 80 auf ca. 198 gestiegen sein.

Für Alkohol haben wir nach Amagat:

$$\beta\,(1 - 500 \text{ Atm.}) = 0{,}000077 \text{ bei } 0^0 \text{ und}$$
$$\beta\,(1 - 500 \text{ Atm.}) = 0{,}000095 \text{ bei } 40{,}35^0.$$

Nehmen wir nun für Zimmertemperatur $\beta = 0{,}00008$, so haben wir mit $d = 1$ bei 1 Atm. $d = 1{,}0415$ bei 500 Atm. und mit $K_1 = 25$ bei 1 Atm. $K_{500} = 38{,}4$. Da diese enormen Änderungen in K nicht stattgefunden haben, so versagt eben in diesen Fällen die Clausius-Mosottische Beziehung vollständig. Den Befund von Röntgen am Wasser hat dann Ratz bestätigt. Bis 300 Atm. fand er keine merkliche Änderung in K. Ferner untersuchte er Äther, Benzol, Anilin und Amylalkohol. Mit steigendem Druck wächst die Dielektrizitätskonstante. Folgende Zahlen wurden für die prozentische Änderung in K pro 100 Atm. gefunden:

Äther 2,32 Proz. ber. 2,48 Proz.; Benzol 0,139 Proz. ber. 0,710 Proz.; Anilin 0,45 Proz. ber. —; Amylalkohol 0,42 Proz. ber. 4,91 Proz. Unter „ber.“ sind diejenigen Werte angegeben, welche aus dem Kompressibilitätskoeffizient erhalten wurden unter der Annahme, daß die Clausius-Mosottische Beziehung gilt. Beim Äther stimmen die beiden Zahlen ganz gut überein. Folgende auf diesen Stoff sich beziehende Tabelle ist nicht ohne Interesse.

P in Atm.	1	50	100	150	200	250
K	4,239	4,279	4,332	4,384	4,442	4,496
$v = \frac{1}{d}$	1,3995	1,3886	1,3777	1,3668	1,3559	1,3449
$D \times 10^2$	72,66	72,51	72,50	72,44	72,44	72,38

Die von Ratz untersuchten Flüssigkeiten sind an Anzahl zu gering, um das Herausholen von Regelmäßigkeiten mit Sicherheit zu gestatten. Mit Ausnahme des Benzols gehen jedoch die oben angeführten Werte für den Druckeinfluß mit den K-Werten selbst Hand in Hand. Und das ist auch vielleicht, was man erwarten würde, wenn man den Bruch $\frac{K-1}{K+2}$ als ein wenn nur angenähertes Maß für das Verhältnis des von den Molekülen selbst eingenommenen Volumens zu dem Gesamtvolumen ansieht. Denn bei hohem K ist auch der Bruch $\frac{K-1}{K+2}$ groß, und demnach würde voraussichtlich eine Drucksteigerung nicht bloß verkleinernd auf die Zwischenräume wirken, sondern auch die Moleküle selbst zusammendrücken. Das ist aber vorläufig eine reine Spekulation, zu deren Prüfung weiteres Versuchsmaterial notwendig ist. Jedenfalls wäre es eine dankbare Arbeit, den Einfluß des Druckes auf K für eine Anzahl Flüssigkeiten zu untersuchen, wobei von besonderem Interesse die verflüssigten Gase, etwa A, N_2, CO usw., sein dürften, da hier die Moleküle im Vergleich mit den Molekülen der organischen Stoffe

	Wasser	Äthyl-alkohol	Amyl-alkohol	Anilin	Äther	Benzol
K_{15^0} (Ratz)	81,85	26,275	15,591	7,031	4,3150	2,2582
$\frac{K-1}{K+2}$	0,9649	0,8937	0,8296	0,6679	0,5249	0,2961
$\frac{\Delta K}{p}$ beob.	$< 0{,}2$	$< 0{,}2$	0,42	0,45	2,32	0,139
$\frac{\Delta K}{p}$ ber.	ca. 30	ca. 30	4,91	?	2,48	0,710

viel einfacher sind. Überhaupt soll man bei solchen Versuchen, wo dies möglich ist, mit dem einfachsten anfangen und dann zu den komplizierteren übergehen, obgleich das umgekehrte Verfahren meistenteils das bequemere ist. Man findet im allgemeinen bei physikalischen Arbeiten, daß die Beobachter, was speziell die Auswahl der Versuchsobjekte betrifft, einen viel zu geringen Wert auf die Systematik legen.

Es sei zum Schluß dieses Abschnittes erwähnt, daß Königsberger[40]) einige theoretische Betrachtungen über den Einfluß von Druck und Temperatur auf K veröffentlicht hat, die jedoch zu keinem positiven Ergebnis geführt haben.

c) Vergleich zwischen den K-Werten für den gasförmigen und den flüssigen Aggregatzustand. Lebedew[43]) war der erste, der einen Vergleich zwischen den K-Werten für den gasförmigen und flüssigen Zustand angestellt hat. Er berechnete den Wert von $\frac{K+2}{K-1} \cdot d = \frac{1}{D}$ für den flüssigen Zustand und dann daraus den K-Wert für den Dampf. Aus seinen Berechnungen schloß er, daß die Clausius-Mosottische Beziehung die Resultate ganz gut darstellt,

	Flüssigkeit				Dampf			
	t	K	d	$1/D$	t	d	$(K-1)_{ber.}$	$(K-1)_{beob.}$
Wasser	14°	83,7	0,999	1,04	170°	0,0005	0,0014	(0,001)?
Methylalkohol	14°	32,7	0,800	0,88	100°	0,0010	0,0034	0,0057
Äthylalkohol	14°	27,0	0,798	0,89	100°	0,0015	0,0051	0,0065
Methylformiat	14°	9,0	0,980	1,31	100°	0,0020	0,0046	0,0069
Äthylformiat	14°	9,1	0,916	1,26	100°	0,0024	0,0057	0,0083
Methylazetat	14°	7,7	0,932	1,35	100°	0,0024	0,0053	0,0073
Äthylpropionat	14°	6,0	0,908	1,45	120°	0,0032	0,0066	0,0140
Äthyläther	7°	4,76	0,740	1,33	100°	0,0024	0,0054	0,0045
Äthyläther	—	—	—	—	0°	0,0033	0,0074	0,0074
Schwefelkohlenstoff	7°	2,71	1,283	3,53	0°	0,0034	0,0029	0,0029
Toluol	17°	2,36	0,867	2,77	126°	0,0029	0,0031	0,0043
Benzol	17°	2,34	0,883	2,87	100°	0,0025	0,0026	0,0027

obgleich dieser Schluß durch die von ihm angeführten Beispiele nur wenig gestützt wird. Seine diesbezügliche Tabelle ist vorstehend angeführt.

Linde[44]) zeigte dann, daß die umgekehrte Berechnung — $K_{Fl.}$ aus K_{Dampf} — zu Unsinn führt, da die berechneten K-Werte meistenteils negativ ausfallen. Folgende Tabelle ist der Abhandlung Lindes entnommen:

	Dampf				Flüssigkeit		
	t	d	K	$1/D$	t	d	$K_{ber.}$
Methylalkohol	100°	0,0010	1,0057	0,527	14°	0,800	— 7,9
Äthylalkohol	100°	0,0015	1,0065	0,694	14°	0,798	— 22,5
Methylformiat	100°	0,0020	1,0069	0,872	14°	0,980	— 26,2
Äthylformiat	100°	0,0024	1,0087	0,870	14°	0,916	— 58,7
Chloräthyl	0°	0,00288	1,0156	0,557	0°	0,925	— 6,5
Schwefeldioxyd	0°	0,00286	1,00954	0,902	0°	0,434	— 7,1

Für CO_2 und N_2O dagegen war die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten K-Werten befriedigend.

	Gas				Flüssigkeit			
	t	d	K	$1/D$	t	d	$K_{ber.}$	$K_{gef.}$
CO_2	0°	0,001965	1,000984	5,993	0°	0,914	1,540	1,584
N_2O	0°	0,001969	1,001158	5,103	0°	0,900	1,643	1,598

Aus seinen an den Gasen angestellten Versuchen berechnete Bädeker[7]) für flüssiges Schwefeldioxyd bei 0° $K = 1{,}120$ und für flüssiges Ammoniak bei 20° $K = 3{,}36$, Werte, die von den experimentell gefundenen sehr abweichen.

Occhialini[50]) berechnete für flüssige Luft $K = 1{,}475$, der ungefähr so gut wie die von Linde für Kohlensäure und Stickoxydul berechneten mit dem beobachteten Wert übereinstimmt (s. w. u.).

Wir wollen nun für alle diejenigen Dämpfe, welche auch als Flüssigkeit untersucht worden sind, die D-Werte für die beiden Aggregatzustände zusammenstellen.

A. Gase, d. h. Dämpfe von Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unterhalb 0° C liegt.

Für Wasserstoff, Helium, Stickstoff, Kohlenoxyd, Methan, Äthylen und Methyläther liegen keine Beobachtungen für den flüssigen Zustand vor. Es kommen daher nur Luft, Stickoxydul, Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefeldioxyd in Betracht.

Luft, $D_{Gas} = 0,1515$. Flüssige Luft ist eigentlich mit gasförmiger Luft gar nicht direkt vergleichbar, da sie im allgemeinen nicht dieselbe Zusammensetzung hat wie diese. Behn und Kiebitz[9]) fanden $K = 1,47$ bis 1,50 bei ca. -190^0. Nehmen wir nun $d = 1,025$ bei dieser Temperatur an, so folgt $D_{Fl.} = 0,1348$. v. Pirani[55]) fand $K = 1,423$, und wenn wir denselben Wert für d einsetzen, so folgt $D_{Fl.} = 0,1200$. Auch Fleming und Dewar[25]) bestimmten K für flüssige Luft, die aber aus fast reinem Sauerstoff bestand. Der so erhaltene Wert — 1,495 — ist also mit dem für gasförmige Luft gar nicht vergleichbar.

Stickoxydul, $D_{Gas} = 0,1814$. Über $K_{Fl.}$ liegen Beobachtungen von Linde und Hasenöhrl[32]) vor. Hasenöhrl fand $K = 1,933$ beim Siedepunkt. Nehmen wir den von Grunmach*) bestimmten Wert für die Dichte beim Siedepunkt — $d = 1,2257$ — an, so folgt $D_{Fl.} = 0,1935$. Die Resultate Lindes sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die Dichten sind aus der von Cailletet und Mathias**) gegebenen Gleichung — $d = 0,342 + 0,00166\,t + 0,0922\sqrt{36,4^0 - t}$ — berechnet.

t	K	d	D
-6^0	1,643	0,932	0,1892
$-0,5^0$	1,600	0,901	0,1850
$+4^0$	1,582	0,883	0,1840
$+10^0$	1,555	0,833	0,1875
$+14,5^0$	1,522	0,798	0,1858

Mit Villards***) Werten für d — $d_0 = 0,9105$, $d_4 = 0,892$, $d_{10} = 0,856$ — würde folgen $D_0 = 0,1830$, $D_4 = 0,1822$, $D_{10} = 0,1824$.

Kohlendioxyd, $D_{Gas} = 0,1634$. Folgende Tabelle gibt die von Linde[44]) bestimmten K-Werte für die Flüssigkeit. Die Dichten sind durch Interpolation aus den Zahlen von Behn†) gewonnen.

t	$-7,5^0$	-5^0	$\pm 0^0$	$+6,5^0$	$8,5^0$	10^0	$15,5^0$	$17,5^0$
K	1,621	1,605	1,584	1,560	1,547	1,535	1,530	1,526
d	0,967	0,955	0,925	0,895	0,870	0,860	0,817	0,802
$D_{Fl.}$	0,1774	0,1758	0,1760	0,1758	0,1772	0,1760	0,1796	0,1860

Ammoniak, $D_{Gas} = 3,353$. Für flüssiges Ammoniak fanden: Goodwin und Thompson[29]) $K = 23$ bei -34^0 C (S. P. bei 1 Atm.) und Coolidge[16]) $K = 16,2$ bei $+14^0$ C.

*) L. Grunmach, Berl. Ber. 1904, S. 1198.

) Cailletet u. Mathias, Journ. de Phys. (II) **5, 549, 1886.

***) Villard, C. R. **118**, 1096, 1894.

†) U. Behn, Ann. d. Phys. (IV) **3**, 733, 1900.

Nach Lange*) ist $d_{-34} = 0{,}675$ und $d_{+14} = 0{,}615$. Hieraus folgt dann $D_{Fl.} = 1{,}363$ bei -34^0 und 1,357 bei $+14^0$.

Schwefeldioxyd, $D_{Gas} = 1{,}127$. Für die Flüssigkeit fanden Coolidge[16]) $K = 13{,}75$ bei 16^0 C und Schlundt[60b]) $K = 12{,}35$ bei 22^0. Ausführliche Bestimmungen zwischen 14^0 und der kritischen Temperatur hat Eversheim[23]) ausgeführt. Wir geben einen Teil der Resultate hier wieder. Die D-Werte wurden schon angegeben und steigen von 0,592 bei 30^0 bis 0,677 bei 150^0.

t	14,5⁰	32⁰	51⁰	72,5⁰	90,5⁰	113⁰
K	14,3	13,3	11,6	9,7	8,37	7,02

usw.

Zusammenstellung:

	Gas		Flüssigkeit	
	t	D	D	t
Luft	0⁰	0,1515	0,1200—0,1348	ca. — 190⁰
Stickoxydul	0⁰	0,1814	0,1935	— 89,4⁰
			0,1830	0⁰
Kohlendioxyd	0⁰	0,1634	0,1774—0,186	— 7,5⁰ bis + 17,5⁰
Ammoniak	20⁰	3,353	1,363	— 34⁰
	100⁰	3,113	1,357	+ 14⁰
Schwefeldioxyd . . .	0⁰	1,127		
	100⁰	1,042	0,592—0,677	+ 30⁰ bis + 150⁰

B. Dämpfe.

Für Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Äthylalkohol, Äther, Äthylchlorid, Chloroform und Wasser haben wir schon im vorigen Abschnitt genügendes Zahlenmaterial angeführt, was in folgender Tabelle zusammengestellt ist.

Was die anderen Dämpfe betrifft, so liegen für Chlorwasserstoff und Methylenchlorid keine Bestimmungen von K im flüssigen Zustand vor. Es bleiben dann noch übrig Stickstoffperoxyd, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylbromid, Methylalkohol und die vier Ester Methyl- und Äthylformiat, Methylazetat und Äthylpropionat.

Für Stickstoffperoxyd liegt nur eine Beobachtung von Schlundt[61]) vor. Er fand $K_{Fl.} = 2{,}56$ bei 15^0. Bei dieser Temperatur ist nach

*) Landolt-Börnstein, Tabellen S. 253.

	Dampf		Flüssigkeit		
	t	D	D	t	Beobacht.
Benzol	110°	0,3921	0,3398–0,3581	0° bis 200°	Tangl
			0,3325—0,3377	5° bis 48°	Ratz
Toluol	126°	0,5094	0,3659—0,3638	0° bis 100°	Tangl
			0,3566—0,3571	0° bis 45°	Ratz
Schwefelkohlenstoff.	100°	0,321	0,2772—0,2922	0° bis 200°	Tangl
			0,2724—0,2747	— 7° bis + 37°	Ratz
Äthylalkohol . . .	110°	1,538	1,118—1,147	0° bis 60°	Ratz
Äthylchlorid . . .	0°	1,787	1,08—1,24	170° bis 185,5°	Eversheim
Äther	100°	0,611	0,7386—0,6132	18° bis 193,3°	Tangl
			0,7554—0,7168	— 10° bis + 35°	Ratz
			0,725—0,535	15° bis 190°	Eversheim
·Chloroform	120°	0,3768	0,3846 - 0,3660	0° bis 60°	Tangl
			0,3826 —0,3631	— 10° bis + 45°	Ratz
Wasser	145°	4,466	0,9660—0,9657	4° bis 30°	Ratz
			0,9665—0,9792	0,2° bis 76,3°	Drude

Geuther*) $d = 1,474$, woraus folgen würde $D_{\text{Fl.}} = 0,232$, während D_{Gas} bei 60° den Wert 0,2018 besitzt.

Bei den anderen Stoffen tritt uns wieder die schon oben erwähnte Schwierigkeit entgegen, daß die K-Werte der verschiedenen Beobachter unter sich schlecht übereinstimmen. Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung einiger K-Werte nach verschiedenen Beobachtern.

K-Werte nach	Drude [19]	Tereschin [8]	Turner [71]	Landolt u. Jahn [42]	Löwe [46]
Tetrachlorkohlenstoff	2.18 (17°)	2,2	2.246 (18°)	—	—
Äthylbromid . . .	8,90 (18°)	—	9,7 (18°)	—	—
Methylalkohol . .	32,5 (16,5°)	32,7	—	34,78 (5,7°)	—
Methylformiat . .	8,87 (19°)	9,9 (13,5°)	—	—	—
Äthylformiat . . .	8,27 (19°)	9,1 (14°)	—	9,102 (8,1°)	—
Methylazetat . . .	7,03 (20°)	7,7 (14°)	—	8,0165 (0°)	6,84 (20°)
Äthylpropionat . .	5,68 (18,5°)	6,0 (14°)	—	—	5,58 (20°)

Die Unterschiede in den K-Werten rühren sicherlich von der elektrischen Dispersion her, auf die aber hier nicht näher eingegangen werden kann. Die nach statischen Methoden gewonnenen K-Werte sind wohl am besten mit den K-Werten für die Dämpfe vergleichbar. Das würde aber die Zahlen von Drude sofort ausschalten. Wir wollen aber doch die Drudeschen Werte verwenden und gleichzeitig für jede

*) Geuther, Lieb. Ann. **245**, 96, 1888.

Substanz einen anderen, aus den übrigen Werten willkürlich gewählten, anführen. Was die in der folgenden Tabelle angegebenen Dichten betrifft, so sei nur bemerkt, daß sie verschiedenen Abhandlungen entnommen sind. Es schien jedoch nicht notwendig, die betreffende Literatur hier noch anzuführen.

	Dampf		Flüssigkeit				
	t	D	D	d	t	K	Beobachter
Tetrachlorkohlenstoff	110°	0,2055	0,1784	1,584	17°	2,18	Drude
			0,1852	1,582	18°	2,246	Turner
Äthylbromid . .	0°	1,053	0,496	1,461	18°	8,90	Drude
			0,509	1,461	18°	9,7	Turner
Methylalkohol . .	110°	1,957	1,151	0,7949	17°	33,2	Drude
			1,134	0,8102	0°	34,9	Abegg u. Seitz
Methylformiat . .	100°	1,170	0,7403	0,9779	19°	8,87	Drude
			0,7593	0,9851	13,5°	9,9	Tereschin
Äthylformiat . .	100°	1,140	0,7661	0,9241	19°	8,27	Drude
			0,7841	0,9305	8,1°	9,102	Landolt u. Jahn
Methylazetat . .	100°	1,003	0,7148	0,9342	20°	7,03	Drude
			0,7341	0,9545	0°	8,02	Landolt u. Jahn
Äthylpropionat .	120°	1,663	0,6845	0,8900	19°	5,68	Drude
			0,6795	0,8892	20°	5,58	Löwe

Aus den in diesem Abschnitt angeführten Zahlen geht unzweideutig hervor, daß von einer Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Beziehung für die zwei Aggregatzustände auch nicht nur entfernt die Rede sein kann.

Es sei noch erwähnt, daß Eversheim [24]) für flüssigen Schwefelwasserstoff und den darüber stehenden Dampf die K-Werte für eine Reihe Temperaturen, die bis über die kritische Temperatur hinausgehen, bestimmt hat. Leider liegen gerade für diesen Stoff gar keine Beobachtungen über die Dichte unter den in Betracht kommenden Bedingungen vor, denn eine Prüfung der Clausius-Mosottischen Beziehung in einem solchen Fall wäre sicher sehr interessant.

d) Feste Körper. Brauchbares Zahlenmaterial liegt auf diesem Gebiete überhaupt nicht vor. Nach den Versuchen von Wilson [74]), Fleming und Dewar [26])*), Curie und Compan [17]) und Hattwich [33])

*) Das Resultat für Eis ist besonders von Abegg [3]) kritisiert worden.

Substanz	Flüssig		Fest		Beobachter
	t	K	K	t	
Phosphor	45°	3,85	4,1	20°	Schlundt[61])
Schwefel	?	3,42	ca. 4,0	?	v. Pirani[55])
Phosphortrijodid	65°	4,12	3,66	20°	Schlundt[61])
Arsentrichlorid	17°	12,6	3,6	—50°	"
Arsentribromid	35°	8,83	3,33	20°	"
Arsentribromid	35°	9,3	3,4	20°	Walden[73])
Arsentrijodid	150°	7,0	5,38	18°	Schlundt[61])
Antimontrichlorid	75°	33,2	5,4	18°	"
Antimontribromid	100°	20,9	5,05	20°	"
Antimontrijodid	175°	13,9	9,1	20°	"
Schwefeltrioxyd	21°	3,56	3,64	19°	" [60b])
Stickstoffperoxyd	15°	2,56	2,6	—40°	" [61])
Methylalkohol	0°	34,9	3,07	?	Abegg u. Seitz[4])
Äthylalkohol	0°	28,4	2,7	?	"
Propylalkohol	0°	24,8	2,75	?	"
Isobutylalkohol	0°	21,8	2,7	?	"
Amylalkohol	0°	17,6	2,4	?	"
Ameisensäure	21°	57,0	19,0	2°	Drude[19])
Essigsäure	20°	6,46	4,1	2°	"
Azetamid	83°	59,1	4,0	20°	Walden[73])
Chloralhydrat	65°	13,3	3,0	19°	Drude[19])
Äthylencyanid	60°	61,2	65,3	23°	Schlundt[60b])

Substanz	Flüssig		Fest		Beobachter
	t	K	K	t	
Urethan	60°	13,3	3,18	23°	Schlundt [60b]
Oxalsäuredimethylester	65°	9,2 ?	3,1 ?	20°	Drude [19]
Succinylbernsteinsäurediäthylester	130°	3,0 ?	2,5 ?	19°	„
Phenol	50°	9,0 ?	4,3 ?	10°	„
Nitrobenzol	0°	40,3	9,9	— 10°	Abegg u. Seitz [4]
m-Dinitrobenzol	90°	20,65	2,85	?	Augustin [6]
1, 3, 5-Trinitrobenzol	127°	7,21	2,2	?	„
Phenylessigsäure	85°	4,0 ?	3,2 ?	20°	Drude [19]
Diphenylmethan	27°	2,6	2,7	17°	„
Phthalid	75°	36,0 ?	4,0 ?	20°	„
Dibenzoylmethan	90°	10,6 ?	3,6 ?	20°	„
„ (nicht sauer)	90°	7,6 ?	3,6 ?	20°	„
Benzoylazeton	80°	15,4 ?	2,8 ?	20°	„
Azetophenoxalsäuremethylester	70°	12,8 ?	2,8 ?	18°	„
Azetophenoxalsäureäthylester	46°	7,9 ?	3,3 ?	18°	„
Oxymethylenbenzylcyanid	180°	5,0 ?	6,0 ?	20°	„
Oxymethylenkampfer	97°	12,4 ?	5,1 ?	30°	„
α-Naphthonitril	42°	17,9 ?	19,2 ?	22°	Schlundt [60b]
Norm-m-Nitrobenzaldoxim	117,5°	48,1	2,5	?	Augustin [6]
Iso-m-Nitrobenzaldoxim	120°	59,3	2,7	?	„
α-Anisaldoxim	63°	9,28	2,7	?	„
β-Anisaldoxim	130°	10,9	2,7	?	„

nimmt die Dielektrizitätskonstante von festen Körpern mit sinkender Temperatur ab. Das ist nun gerade das entgegengesetzte Verhalten als das von Dämpfen und Flüssigkeiten gezeigte, und wenn die Resultate richtig sind, so würden sie von vornherein eine Anwendung der Clausius-Mosottischen Beziehung ausschließen.

e) Vergleich zwischen den K-Werten für den flüssigen und den festen Aggregatzustand. Es sind schon viele Stoffe im festen und flüssigen Zustand untersucht worden, wobei sich gezeigt hat, daß in fast allen Fällen $K_{\text{fest}} < K_{\text{fl.}}$ ist, und zwar ist das Verhältnis so, daß an eine auch nur angenäherte Geltung der Clausius-Mosottischen Beziehung nicht zu denken ist. Leider sind für die Mehrzahl der untersuchten Stoffe die Dichten in beiden oder auch nur in dem einen Aggregatzustand unbekannt, und wenn wirklich Werte vorliegen, so gelten sie meistenteils für ganz andere Temperaturen als diejenigen, bei welchen K-Werte bestimmt wurden. Wir geben in vorstehender Tabelle eine Zusammenstellung der K-Werte für die beiden Zustände nebst Temperaturen und Beobachter wieder, ohne dabei den unter diesen Umständen wohl überflüssigen Versuch zu machen, die Clausius-Mosottische Beziehung anzuwenden. Nur bei Eis wollen wir die Berechnung ausführen, wobei jedoch bemerkt sei, daß die Einzelwerte der verschiedenen Beobachter untereinander schlecht übereinstimmen. Wählen wir den von Behn und Kiebitz[9]) bestimmten, so haben wir $K = 1{,}76$ bis $1{,}88$ bei -190^0 C. Mit dem Wert $K = 1{,}8$ und dem Wert $0{,}92999$ für die Dichte bei $-188{,}7^0$ nach Dewar*) folgt

$$D = \frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{0{,}8}{3{,}8} \times 0{,}93 = 0{,}226,$$

während wir für Wasser D zu $0{,}966$ und für Wasserdampf D zu $4{,}466$ berechneten.

Die von Fleming und Dewar[26]) für feste organische Körper bei tiefen Temperaturen gewonnenen K-Werte sind nebst den zum Vergleich für den flüssigen Zustand seitens anderer Forscher gefundenen in der umstehenden Tabelle angegeben.

f) Mischungen und Lösungen. Ohne auf das von Thwing[69]), Linebarger[45]), Drude[19]), Philip[53]), Philip und Frl. Haynes[54]), Silberstein[62]), Coolidge[16]), Ehrenhaft[21]), Mathews[47]), Eggers[20]), Smale[63]), Kahlenberg und Anthony[38]) u. a. m. gegebene ausführliche Zahlenmaterial näher einzugehen, sei nur erwähnt, daß die Dielektrizitätskonstante eines Gemisches resp. einer Lösung sich aus den

---

*) J. Dewar, Chem. News 85, 277, 1902.

	Fest		Flüssig		
	t	K	K	t	Beobachter
Methylalkohol . . .	— 185°	3,13	34,9	0°	Abegg u. Seitz[4]
Äthylalkohol . . .	„	3,11	28,4	0°	„
Amylalkohol . . .	„	2,14	17,6	0°	„
Ameisensäure . . .	„	2,41	57,0	21°	Drude[19]
Azeton	„	2,62	20,7	17°	„
Äther	„	2,31	4,68	0°	Abegg[1]
Schwefelkohlenstoff .	„	2,24	2,64	17°	Drude[19]
Anilin	„	2,92	7,14	14°	„
Rizinusöl	„	2,19	4,20	ca. 17°	Arons u. Rubens[5]
Olivenöl	„	2,18	3,07	ca. 17°	„
Phenol	„	2,54	9,68	48°	Drude[19]
Äthylnitrat	„	2,73	19,6	17°	„
Glyzerin	— 198,2°	3,21	25,4	15°	„
Nitrobenzol	— 205,2°	2,61	34,0	17°	„
Dibromäthylen . . .	— 201 7°	2,72	4,865	18°	Turner[71]

Dielektrizitätskonstanten der Komponenten im allgemeinen nicht berechnen läßt. Es sind dabei eine Anzahl Mischungsformeln geprüft worden, aber das Resultat war meistens negativ. Es sei deshalb hier nur auf die betreffende Literatur verwiesen. Bei Gasen dagegen gilt nach Tangl[67]) die Mischungsregel ganz gut.

g) Konstitutive Einflüsse. Auch hierauf näher einzugehen ist in diesem Bericht nicht beabsichtigt. Was die Dielektrizitätskonstanten selbst betrifft, so liegt ja hierüber genügendes Zahlenmaterial vor, aber es fehlen meistenteils die Angaben über die Dichte. Allgemein kann man jedoch sagen, daß die bisherigen Versuche zum Auffinden von etwaigen Regelmäßigkeiten solche nur in groben Zügen haben konstatieren können. Wir verweisen daher nur auf die Abhandlungen von Tomaszewski[70]), Tereschin[68]), Landolt und Jahn[42]), Jahn und Möller[37]), Thwing[69]), Schlundt[60, 61]), Walden[73]), Eggers[20]), Mathews[47]), Ladenburg[41]), Drude[19]), Stewart[64]) usw.

Es dürfte sich jedoch lohnen, das ganze Versuchsmaterial einmal eingehend zu bearbeiten, wozu aber vor allem eine große Anzahl Dichtebestimmungen nötig wären*).

h) Zusammenfassung dieses ersten Kapitels. Wir haben

*) Man vergleiche hierzu noch E. Rimbach in Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem., 3. Aufl., Bd. I, Abt. 3, S. 658—665, 1898. auch A. Michael u. H. Hibbert, Ber. d. D. chem. Ges. 41, 1080, 1908.

durch Zusammenstellung des zur Verfügung stehenden Versuchsmaterials gezeigt, daß die Clausius-Mosottische Beziehung

$$\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = D$$

nicht konstant ist, sondern daß D eine von Temperatur, Druck und Aggregatzustand sehr abhängige Funktion ist. Der Grund hierfür ist sicher in den bei der Ableitung der genannten Beziehung gemachten Annahmen zu suchen, wobei vor allem die Annahme über die kugelförmige Gestalt und Starrheit der Moleküle in Betracht kommt. Auch berücksichtigt die Ableitung nicht eine etwaige Polymerisation der Einzelmoleküle zu einem Komplex, die sicher auf dem von den Molekülen selbst eingenommenen Raum von großem Einfluß sein würde. Es ist deshalb sehr fraglich, ob die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Temperatur, Druck und Aggregatzustand mathematisch überhaupt darzustellen ist. Es wäre von großem wissenschaftlichen Interesse, an einem zweifellos einatomigen Stoff wie Argon, bei welchem die genannten Voraussetzungen am ehesten zutreffen könnten und Polymerisation so gut wie ausgeschlossen ist, die Clausius-Mosottische Beziehung eingehend zu prüfen.

II. Die Maxwellsche Beziehung.

Mit der Prüfung der am Anfang erwähnten Maxwellschen Beziehung — $K = n^2$ — haben sich viele Forscher beschäftigt. Wir nennen u. a. Palaz[51]), Fuchs[28]), Hlawati[36]), Ratz[57]), Fleming und Dewar[25]), Schmidt[61a]), Negreano[49]), Quincke[56]), Landolt und Jahn[42]), Jahn und Möller[37]), Gordon[30]), Boltzmann[10, 11]), Klemenčič[39]), Occhialini[50]), Tangl[67]), Linde[44]), Bädeker[7]), Behn und Kiebitz[9]) usw. Diese Forscher verfuhren so, daß sie den K-Wert mit dem Brechungsexponent für das sichtbare Spektralgebiet oder mit der aus der einfachen Cauchyschen Formel $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$ abgeleiteten Konstante a verglichen. In vielen Fällen war die Übereinstimmung befriedigend, in anderen dagegen nicht. Es hat absolut keinen Wert das Zahlenmaterial anzuführen, da dies eigentlich gar nichts beweist und zwar aus folgenden Gründen: Die Beziehung $K = n^2$ gilt der Theorie nach nur für lange Wellen und hat daher ein Vergleich zwischen K und dem Brechungsexponent für das sichtbare Gebiet keinen Sinn. Ferner kann aus der Cauchyschen Formel oder irgendeiner anderen Dispersionsformel der Brechungsexponent für solche lange Wellen nicht abgeleitet werden, da wir über den Verlauf der Dispersion

außerhalb des optischen Gebietes, sagen wir zwischen ca. 20 μ = 0,02 mm und 4 mm (Lampa), nichts wissen. Arbeitet man dagegen mit langen Hertzschen Wellen, wie dies z. B. von Cohn [13]), Ellinger [22]), Cohn und Zeeman [14]), Cole [15]), Schlundt [60, 61]), Eggers [20]), Mathews [17]) und ganz besonders Drude [18, 19]) geschehen ist, so findet man, daß die so erhaltenen Werte für n^2 mit den nach statischen Methoden bestimmten K-Werten gut übereinstimmen, und daß also in der Tat die Maxwellsche Beziehung gilt. Wenn daher z. B. Bädeker [7]) zu dem Schluß kommt, daß die Gültigkeit der Clausius-Mosottischen Beziehung mit der Gültigkeit der Maxwellschen Beziehung, wobei $n_\infty = a$ der Cauchyschen Formel gesetzt wird, Hand in Hand geht — es handelt sich hierbei um Dämpfe —, so muß hierauf erwidert werden, daß $K = a^2$ eben nicht die Maxwellsche Beziehung darstellt. Auch möge noch betont werden, daß selbst, wenn $K = a^2$ resp. $K = n^2_{\text{rot}}$ ist, wie dies z. B. besonders bei den Gasen zutrifft, so ist das noch lange nicht als eine Gültigkeit der Maxwellschen Beziehung anzusehen, da im Ultrarot und dem „elektrischen" Gebiet noch anomale Dispersion vorhanden sein kann, wie dies z B. von Koch*) für Kohlensäure tatsächlich gefunden wurde. Einen vollkommen normal dispergierenden Körper kann es nach den neueren Dispersionstheorien überhaupt nicht geben, da irgendwo mindestens ein Absorptionsstreifen, der die Eigenschwingung des Moleküls repräsentiert, sein muß. Es könnte natürlich die Dispersion zwischen dem sichtbaren Gebiet und $n = \infty$ normal verlaufen, aber das ist aus einem Vergleich zwischen K und der von n unabhängigen Konstante der Dispersion nicht zu ersehen. Unter diesen Umständen kann die Clausius-Mosottische Beziehung nicht ohne weiteres auf das optische Gebiet übertragen werden. Es sei noch auf die Überlegungen von Batschinski [8]) verwiesen, bei welchem aber auch nicht das Richtige getroffen ist.

III. Die Refraktionsäquivalente.

Literatur.

1. G. Abati, Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 353, 1898.
2. J. Amar, C. R. **144**, 260, 482, 1907.
3. L. W. Andrews, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 353, 1908.
4. A. Bach, Zeitschr. f. physik. Chem. **9**, 258, 1892.
5. H. Becquerel, Ann. chim. Phys. (V) **12**, 25, 1877.
6. Biot u. Arago, Mém. de l'acad. **7**, 301, 1806; Gilb. Ann. **25**, 345; **26**, 36, 1807.

*) J. Koch, Ann. d. Physik **17**, 658, 1905

7. L. Bleekrode, Proc. roy. soc. **37**, 339, 1884; Wied. Ann. **8**, 400, 1884.
8. A. Bromer, Wien. Ber. **110**, IIa, 929, 1901.
9. J. W. Brühl, Lieb. Ann. **200**, 179, 1880.
10. — Lieb. Ann. **203**, 13, 1880.
11. — Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, 1, 1891.
12. — Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 2513, 1893.
13. — Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2859, 1895.
14. — Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 159, 1897.
15. — Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 409, 1897.
16. L. Buchkremer, Zeitschr. f. physik. Chem. **6**, 161, 1890.
17. W. Burton, Proc. roy. soc. **80**, 390, 1908.
18. G. Carrara, Gazz. chim. ital. **23**, II 4, 1893.
19. — Gazz. chim. ital. **23**, II 12, 1893.
20. J. Chappuis u. C. Rivière, Ann. chim. phys. (VI) **14**, 5, 1888.
21. C. Chéneveau, Dissertation Paris 1907. Ann. chim. phys. (VIII) **12**, 145, 289, 1907; auch verschiedene Abhandlungen in den Comptes rendues **138**, 1483, 1578, 1904; **139**, 361, 1904; **142**, 1520, 1906; **145**, 176, 1907, die in der genannten Schrift zusammengefaßt sind.
22. W. W. Coblentz, Phys. Rev. **16**, 72, 1903.
23. T. Costa, Gazz. chim. ital. **20**, 367, 1890.
24. M. Croullebois, Ann. chim. phys. (IV) **20**, 136, 1870.
25. E. H. J. Cunaeus, Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 232, 1901.
26. C. Cuthbertson, Phil. Trans. **204**, 323, 1905.
27. C. Cuthbertson u. E. B. R. Prideaux, Phil. Trans. **205**, 319, 1905.
28. C. Cuthbertson u. E. P. Metcalfe, Phil. Trans. **207**, 135, 1907.
29. — Proc. roy. soc. **80**, 406, 1908.
30. B. C. Damien, Ann. de l'école norm. sup. (II) **10**, 233, 1881.
31. J. Dewar, Chem. News **84**, 49, 1901.
32. J. Dinkhauser, Wien. Ber. **114**, IIa, 1001, 1905.
33. A. Dorosewski u. S. Dworzanczyk, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 101, 908, 1908.
34. P. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 267, 1897.
35. Edwards, Amer. chem. Journ. **16**, 625, 1895.
36. J. F. Eijkman, Rec. trav. chim. Pays-Bas **12**, 157, 186, 278, 1893; **13**, 13, 1894; **14**, 185, 1895; **15**, 52, 1896.
37. — Chem. Weekblad **3**, 653, 685, 701, 1906; **4**, 41, 1907.
38. K. G. Falk, Journ. Amer. chem. soc. **31**, 86, 806, 1909.
39. E. Flatow, Ann. d. Phys. **12**, 85, 1903.
40. C. Forch, Ann. d. Phys. **8**, 675, 1900.
41. H. G. Gale, Phys. Rev. **14**, 1, 1902.
42. F. H. Getman u. F. B. Wilson, Amer. chem. Journ. **40**, 468, 1908.
43. A. Ghira, Gazz. chim. ital. **23**, I, 452, 1893.
44. — Gazz. chim. ital. **24**, I, 309, 1894.
45. — Gazz. chim. ital. **24**, I, 324, 1894.
46. J. H. Gladstone, Phil. Trans. **160**, 9, 1869; Journ. chem. soc. **23**, 101, 1870.
47. — Journ. chem. soc. **45**, 241, 1884.

48. J. H. Gladstone, Journ. chem. soc. **59**, 290, 1891.
49. — Journ. chem. soc. **59**, 589, 1891.
50. J. H. Gladstone u. T. P. Dale, Phil. Trans. **148**, 887, 1858; **153**, 317, 1863.
51. J. H. Gladstone u. G. Gladstone, Phil. Mag. (V) **31**, 1, 1891.
52. J. H. Gladstone u. W. Hibbert, Journ. chem. soc. **67**, 831, 1895; **71**, 822, 1897.
53. L. Grunmach, Ann. d. Phys. **28**, 217, 1909.
54. Haagen, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867.
55. A. Hauke, Wien. Ber. **105**, IIa, 749, 1896.
56. V. F. Heß, Wien. Ber. **114**, IIa, 1231, 1905; **115**, IIa, 459, 1906; Ann. d. Phys. **27**, 589, 1908.
57. W. Hibbert, Phil. Mag. (VI) **5**, 40, 268, 1898.
58. Ida Homfray, Journ. chem. soc. **87**, 1430, 1905.
59. A. Hurion, Ann. de l'école norm. sup. (II) **6**, 380, 1877.
60. H. Jahn, Wied. Ann. **43**, 301, 1891.
61. H. Jahn u. G. Möller, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 385, 1894.
62. J. Jamin, Ann. chim. Phys. (III) **49**, 282, 1857.
63. — Ann. chim. Phys. (III) **52**, 163, 1858.
64. Johst, Wied. Ann. **20**, 56, 1883.
65. J. Kannonikoff, Journ. f. prakt. Chem. **31**, 321, 1885; **32**, 520, 1885.
66. E. Ketteler, Wied. Ann. **30**, 285, 1887; **33**, 353, 506, 1888; **35**, 662, 1888.
67. J. de Kowalski u. J. de Modzelewski, C. R. **139**, 33, 1901.
68. Lamy, Ann. chim. Phys. (IV) **3**, 373, 1864.
69. H. Landolt, Pogg. Ann. **117**, 353, 1862; **122**, 545, 1864; **123**, 595, 1864.
70. P. S. Laplace, Traité de mécanique célèste Bd. IV, Buch **10**, p. 232, 1805.
71. M. Le Blanc, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 553, 1889.
72. M. Le Blanc u. P. Rohland, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 261, 1896.
73. A. Leduc, C. R. **134**, 645, 1902.
74. G. D. Liveing u. J. Dewar, Phil. Mag. (V) **34**, 205, 1893.
75. — Phil. Mag. (V) **36**, 328, 1894.
76. H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641, 1880.
77. L. Lorenz, Wied. Ann. **11**, 70, 1880.
78. L. Magri, Atti Linc. **13**, I, 473, 1904; Physik. Zeitschr. **6**, 629, 1905.
79. E. Mascart, Ann. de l'école norm. sup. (II) **6**, 9, 1877.
80. — C. R. **86**, 321, 1878.
81. — C. R. **86**, 1182, 1878.
82. L. Mond u. R. Nasini, Gazz. chim. ital. **21**, I, 501, 1891; Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 150, 1891.
83. R. Nasini, Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 2878, 1882; Gazz. chim. ital. **13**, 296, 1883.
84. — Pubbl. d. inst. chim. Rom 1891.
85. R. Nasini u. T. Costa, Gazz. chim. ital. **21**, I, 217, 1891.
86. R. Nasini u. A. Scala, Gazz. chim. ital. **17**, 66, 72, 1887.
87. Pawlevsky, Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 765, 1897.

88. G. Pellini u. A. Menin, Gazz. chim. ital. **30**, II, 465, 1900.
89. W. J. Pope, Journ. chem. soc. **69**, 1530, 1896.
90. K. Prytz, Wied. Ann. **11**, 104, 1880.
91. C. Pulfrich, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 561, 1889.
92. G. Quincke, Wied. Ann. **19**, 401, 1883; **44**, 774, 1891.
93. W. Ramsay u. M. W. Travers, Proc. roy. soc. **62**, 225, 1887.
94. R. C. Rentschler, Astrophys. Journ. **28**, 345, 1908.
95. W. C. Röntgen u. L. Zehnder, Wied. Ann. **44**, 24, 1891.
96. M. Rudolphi, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 426, 1901.
97. K. Scheel, Verh. d. D. phys. Ges. **9**, 24, 1907.
98. Schrauf. Zeitschr. f. Kryst. **18**, 157, 1891.
99. F. Schütt, Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 349, 1890; **9**, 351, 1892.
100. F. Swarts, Bull. acad. roy. Belg. (III) **34**, 293, 1897.
101. — Bull. acad. roy. Belg. (III) **38**, 383, 1901; Mém. de l'acad. roy. Belg. **61**, 1901.
102. L. Tschugajeff, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 49, 1909.
103. E. van Aubel, Zeitschr. f. physik. Chem. **30**, 565, 1899.
104. — C. R. **134**, 985, 1902; **139**. 126, 1904.
105. Van der Willigen, Archives du Musée Teyler 1867—1874.
106. J. H. Veley u. J. J. Manley, Proc. roy. soc. **69**, 86, 1901; **74**, 469, 1905.
107. J. Verschaffelt, Bull. acad. roy. Belg. (IV) **27**, 69, 1904.
108. P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 385, 1907.
109. J. Wallot, Ann. d. Phys. **11**, 593, 605, 1903.
110. B. Walter, Wied. Ann. **38**, 107, 1889.
111. E. Wiedemann, Journ. prakt. Chem. (II) **6**, 454, 1872.
112. R. W. Wood, Phil. Mag. (VI) **3**, 607, 1902.
113. A. Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 1868.
114. F. Zecchini, Gazz. chim. ital. **23**, I, 97, 1893; **24**, I, 34, 1894.
115. — Gazz. chim. ital. **25**, 269, 1895.
116. — Gazz. chim. ital. **35**, I, 65, 1905.
117. L. Zehnder, Wied. Ann. **34**, 91, 1889.
118. I. Zoppellari, Gazz. chim. ital. **24**, II, 396, 1894.
119. — Gazz. chim. ital. **35**, I, 91, 1889.
120. T. E. Thorpe u. A. E. Tutton, Journ. chem. soc. **57**, 565, 1890.
121. C. Bender, Ann. d. Phys. **2**, 186, 1900; **8**, 675, 1902.
122. Weegmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 236, 1888.

Der Brechungsexponent (n) eines Körpers für eine bestimmte Wellenlänge ist eine von Temperatur, Druck und Aggregatzustand sehr abhängige Größe. Laplace[70]) hatte schon 1805 abgeleitet, daß der von Newton als die „absolute brechende Kraft" bezeichnete Bruch $\frac{n^2-1}{d}$ (d = Dichte) für einen bestimmten Stoff konstant sein sollte. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Beziehung den experimentellen Befunden nicht entspricht und sie hat dann, nachdem die Undulations-

theorie die alte Emanationstheorie des Lichtes verdrängt hat, ihre theoretische Bedeutung verloren. Interessant ist aber, daß dieselbe Beziehung aus der neueren Helmholtzschen Dispersionstheorie (vgl. z. B. H. Kayser, Hdb. d. Spektroskopie, Bd. IV, S. 376) sowie aus der Theorie von Nagaoka (vgl. Beibl. **29**, 804) folgt. Gladstone und Dale[50]) haben dann 1858 die empirische Beziehung $\frac{n-1}{d} = \text{konst.}$ aufgestellt*), die aber auch keine allgemeine Gültigkeit besitzt, und dasselbe gilt von der im Jahre 1880 von Lorenz[77]) und Lorentz[76]) unabhängig voneinander abgeleiteten dritten Beziehung $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$, obgleich diese letzte Beziehung den beiden anderen in ihrer Anwendbarkeit überlegen ist. Die genannten Beziehungen pflegt man als „spezifisches Brechungsvermögen (r)“ zu bezeichnen**), und das Produkt aus r und dem Molekular- resp. dem Atomgewicht als Molekular- (MR) resp. Atomrefraktion (AR) oder Refraktionsäquivalent (RE). Wir wollen nun die drei Formeln für r an einigen typischen Beispielen prüfen. Die Anführung des gesamten zur Verfügung stehenden Tatsachenmaterials würde zu weit führen, dürfte auch überdies wohl überflüssig sein. Es sei noch erwähnt, daß eine Anzahl anderer empirischer Beziehungen z. B. von Ketteler[66]), Johst[64]), Eijkman[36]), Edwards[35]), Hibbert[57]), Zecchini[115]) aufgestellt worden sind, die sich einzelnen Versuchsreihen ganz gut anpassen, aber auch keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen können. Wir werden sie deshalb hier nicht näher besprechen.

Größere Zusammenstellungen auf dem Gebiet der Refraktion haben Ostwald***), Brühl[11]) und Rimbach****) gegeben, auf die noch verwiesen sei. In dem folgenden Bericht werden wir uns größtenteils auf das anorganische Gebiet beschränken, da dies in den eben genannten Zusammenstellungen nicht besonders ausführlich behandelt wurde. Außerdem müssen wir auf eine auch nur angenäherte Vollständigkeit verzichten, da ein solches Verfahren wohl einen ganzen

---

*) Diese Beziehung wurde schon 1853 von Beer für den Gaszustand aufgestellt (s. seine Einleitung in die höhere Optik, 1853, S. 35).

**) Auch schlechtwegs als „Refraktionskonstante“, da sie aber keine Konstante ist, so ist der Ausdruck „spezifisches Brechungsvermögen“ entschieden vorzuziehen.

***) W. Ostwald, Lehrb. d. allgemeinen Chemie, 2. Aufl., S. 402—460 (1891).

****) E. Rimbach in Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chemie, 3. Aufl., Bd. I, 3. Abt., S. 565—649, 1898.

Band dieses Jahrbuchs beanspruchen würde. Wir werden jedoch genügende typische Beispiele anführen, um den Beweis zu liefern, daß gerade auf anorganischem Gebiet die Molekularrefraktion noch auf sehr wackeligem Fuß steht. Die Einteilung ist, wie folgt:

A. Die Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichte

a) Gase. Da bei den Gasen innerhalb gewisser Temperatur- und Druckgrenzen n von der Einheit nur wenig verschieden ist, so sind die drei Beziehungen gleichwertig. Es ist dann

$$\frac{n^2-1}{d} = \frac{2(n-1)}{d} \quad \text{und} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{n-1}{d}\right).$$

In der Form $\frac{n^2-1}{d} = \text{konst.}$ ist die Beziehung von Biot und Arago [6] (1806) geprüft und als zutreffend gefunden worden. Gale [41] fand, daß die Gladstone-Dalesche Beziehung und die Lorenz-Lorentzsche die Beobachtungen an Luft zwischen ca. 4 und 11 Atm. gleichmäßig gut wiedergeben.

Ausgedehnte Versuche mit Luft bis zu 193 Atm. Druck hat Magri [75]) ausgeführt. Folgende Tabelle enthält die Resultate einer der beiden Versuchsreihen:

P in Atm.	d $(d_{0^0}^{760\,mm} = 1)$	n $\lambda = 5461$	$\frac{n-1}{d} \times 10^7$	$\frac{n^2-1}{d} \times 10^7$	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \times 10^7$
16	14,84	1,0004338	2922	5859	1947
30	28,52	1,008385	2941	5815	1957
45	42.13	1,01241	2945	5927	1959
59	55,72	1.01643	2947	5946	1960
73	69,24	1,02044	2952	5965	1961
87	82.65	1,02440	2952	5977	1960
102	96,16	1,02842	2955	5995	1961
116	109,56	1,03242	2959	6014	1962
130	123,04	1,03633	2953	6013	1956
144	136,21	1,04027	2957	6032	1957
160	149,53	1,04421	2956	6044	1956
177	162,76	1,01818	2959	6063	1957
193	176,27	1,05213	2959	6070	1954

(Die Versuchstemperatur betrug 14,2—14,9° C.)

In diesem Falle ist also der Lorenz-Lorentzschen Formel der Vorzug zu geben. Zu bemerken ist, daß die Resultate für Drucke unterhalb etwa 30 Atm. nicht sehr genau sind.

Was den Einfluß der Temperatur betrifft, so hat Scheel[97] gefunden, daß die einfache Beziehung $\frac{n-1}{d} = \text{konst.}$ bis zu -190^0 etwa innerhalb enger Grenzen anwendbar ist. Natürlich gilt die Lorenz-Lorentzsche Beziehung ebensogut. Auch Chappuis und Rivière[20]) fanden die Beziehung $\frac{n-1}{d}$ innerhalb weiter Temperaturgrenzen gültig.

b) Flüssigkeiten. Über den Einfluß des Druckes auf den Brechungsexponent von Flüssigkeiten liegen Versuche von Jamin[63]), Mascart[79]), Quincke[92]), Zehnder[117]) und Röntgen und Zehnder[95]) vor. Wir wollen es unterlassen, das Zahlenmaterial anzuführen, da die Einzelresultate der verschiedenen Beobachter untereinander nicht gut übereinstimmen. Während Zehnder gefunden hat, daß beim Wasser die einfache Formel genau gilt, haben Röntgen und Zehnder bei CS_2, Benzol, Äther, Methyl- und Äthyl-, n- und Isopropyl-, n- und Isobutyl- und Amylalkohol gefunden, daß beide Formeln versagen. Jedenfalls ist die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten nicht so kraß wie bei der Dielektrizitätskonstante, aber immer groß genug, um die Ungültigkeit der beiden Formeln zu zeigen. Die experimentellen Zahlen lassen jedoch viel zu wünschen übrig.

Über den Einfluß der Temperatur auf den Brechungsexponenten liegt

eine große Reihe Arbeiten vor. Eine Zusammenstellung der älteren Arbeiten hat Wüllner in seinem Lehrbuch der Physik, 5. Aufl., Bd. IV, S. 220—225 gegeben und sei deshalb auf diese Zusammenstellung verwiesen. Das Gesamtergebnis ist eine Ungültigkeit der beiden Formeln, und deshalb hat Ketteler eine empirische Beziehung mit vier Konstanten aufgestellt, die natürlich dann keine physikalische Bedeutung mehr hat.

In neuerer Zeit haben Flatow[39]) an Wasser und Schwefelkohlenstoff und Falk[38]) an einer Anzahl organischer Flüssigkeiten genaue Messungen angestellt. Die Resultate Flatows sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Seine Beobachtungen am Schwefelkohlenstoff hat er selbst nicht durchgerechnet. Dies ist hier unter Anwendung der von Pierre für die Dichte aufgestellten Interpolationsformel und des Wertes $d_0 = 1,293$ geschehen.

Wasser.

t	0°	20°	40°	60°	80°
$\frac{n_D - 1}{d}$	0,33424	0,33395	0,33358	0,33307	0,33264
$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	0,20639	0,20579	0,20617	0,20605	0,20603

Schwefelkohlenstoff.

t	— 10°	+ 0°	+ 20°	40°
n_D	1,65190	1,64411	1,62806	1,61156
d	1,308	1,293	1,264	1,234
$\frac{n_D - 1}{d}$	0,4985	0,4982	0,4972	0,4956
$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	0,2796	0,2800	0,2808	0,2815

Beim Wasser ist die n^2-Formel der anderen überlegen, beim Schwefelkohlenstoff dagegen geben sie gleich schlecht die Resultate wieder. Falk hat an einem sehr ausführlichen Zahlenmaterial alle drei Formeln geprüft, wobei sich gezeigt hat, daß bei keiner das spezifische Brechungsvermögen bei Temperaturänderung konstant bleibt. Es hat sich in allen Fällen eine lineare Beziehung zwischen n und t ergeben. Wir wollen seine Zahlen zur Prüfung der Formeln auf eine andere Weise verwenden. Es seien:

$(N_{\lambda_1})_{t_1}$ resp. $(N_{\lambda_2})_{t_1} = n - 1$ bei der Wellenlänge λ_1 resp. λ_2 und der Temp. t_1;

$(N\lambda_1')_{t_1}$ resp. $(N\lambda_2')_{t_1} = \frac{n^2-1}{n^2+2}$ bei der Wellenlänge λ_1 resp. λ_2 und der Temp. t_1;

d_{t_1} = die Dichte bei der Temp. t_1.

Dann haben wir

$$\frac{(N\lambda_1)_{t_1}}{d_{t_1}} = k\lambda_1 \quad \text{und} \quad \frac{(N\lambda_2)_{t_1}}{d_{t_1}} = k\lambda_2 \tag{A}$$

und entsprechende Formeln für N'.

Bei einer anderen Temperatur t_2 folgt:

$$\frac{(N\lambda_1)_{t_2}}{d_{t_2}} = k\lambda_1 \quad \text{und} \quad \frac{(N\lambda_2)_{t_2}}{d_{t_2}} = k\lambda_2 \tag{B}$$

und schließlich

$$\frac{(N\lambda_1)_{t_1}}{(N\lambda_1)_{t_2}} = \frac{(N\lambda_2)_{t_1}}{(N\lambda_2)_{t_2}} \quad \text{oder} \quad \frac{(N\lambda_1')_{t_1}}{(N\lambda_1')_{t_2}} = \frac{(N\lambda_2')_{t_1}}{(N\lambda_2')_{t_2}}. \tag{C}$$

Da nun kein Grund vorhanden ist, warum die Formeln für die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von der Dichte für eine Wellenlänge eher gelten sollen als für eine andere, so läßt sich aus der Gültigkeit der unter (C) abgeleiteten Beziehung ein Schluß über die Gültigkeit der Gladstone-Daleschen resp. der Lorenz-Lorentzschen Beziehung gewinnen.

Für Dimethylanilin ist nach Falk

bei $t_1 = 18{,}4^0$, $n_C = 1{,}55250$ und $n_F = 1{,}57710$,
bei $t_2 = 73{,}4^0$, $n_C = 1{,}52511$ und $n_F = 1{,}54842$.

Aus diesen Zahlen erhält man sodann:

$$\frac{(N\lambda_1)_{t_1}}{(N\lambda_1)_{t_2}} = 1{,}05216 \quad \text{und} \quad \frac{(N\lambda_2)_{t_1}}{(N\lambda_2)_{t_1}} = 1{,}05231,$$

$$\frac{(N\lambda_1')_{t_1}}{(N\lambda_1')_{t_2}} = 1{,}04325 \quad \text{und} \quad \frac{(N\lambda_2')_{t_1}}{(N\lambda_1')_{t_2}} = 1{,}04288.$$

Für Azetylazeton ist

bei $t_1 = 25{,}6^0$, $n_C = 1{,}44191$, $n_{G'} = 1{,}47028$,
bei $t_2 = 73{,}6^0$, $n_C = 1{,}41622$, $n_{G'} = 1{,}44168$,

woraus folgt:

$$\frac{(N\lambda_1)_{t_1}}{(N\lambda_1)_{t_2}} = 1{,}06172 \quad \text{und} \quad \frac{(N\lambda_2)_{t_1}}{(N\lambda_2)_{t_2}} = 1{,}06475,$$

$$\frac{(N\lambda_1')_{t_1}}{(N\lambda_1')_{t_2}} = 1{,}05369 \quad \text{und} \quad \frac{(N\lambda_2')_{t_1}}{(N\lambda_2')_{t_2}} = 1{,}05566.$$

Aus diesen Zahlen müssen wir schließen, daß, was die relative Brauchbarkeit der beiden Formeln betrifft, zwischen ihnen wenig zu wählen ist. Es sei hier noch erwähnt, daß Flatow aus seinen Berechnungen zu dem weiteren Schluß gekommen ist, daß die Änderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur fast allein der ent-

sprechenden Änderung der Dichte zuzuschreiben ist, oder mit anderen Worten, daß der reine Temperaturkoeffizient des Brechungsexponenten nahezu $=0$ ist. Dieser Satz bedarf noch der experimentellen Bestätigung*).

c) Vergleich der Brechungsexponenten für den gasförmigen und den flüssigen Aggregatzustand. Da in den Lehrbüchern fast immer dieselbe Tabelle für den in Betracht kommenden Vergleich angeführt wird, wollen wir hier zur Abwechslung uns auf das anorganische Gebiet beschränken. Wir geben gleich die Molekular- resp. die Atomrefraktionen an, da wir diese Zahlen weiter unten benötigen werden. Die angeführten Werte gelten wieder für die D-Linie.

Gaszustand. Da die angegebenen n-Werte sich auf 0^0 und 760 mm beziehen und unter Anwendung der theoretischen Dichte darauf reduziert wurden, so läßt sich die Molekular- resp. die Atomrefraktion sehr einfach berechnen. Denn es ist unter diesen Umständen $\frac{M}{d} = \text{konst. } 22400$ ccm, woraus folgt

$$MR = (n-1) \times 22400 \text{ resp. } \frac{2}{3}(n-1) \times 22400$$

(Gladstone-Dale) (Lorenz-Lorentz)

für die zusammengesetzten Dämpfe und Gase, oder

$$AR = (n-1) \times 11200 \text{ resp. } \frac{2}{3}(n-1) \times 11200$$

für die Elemente.

Auch die Messungen von Cuthbertson[26-29]) und seinen Mitarbeitern sind, da er jedesmal die Dichte des Dampfes direkt bestimmte, auf dieselbe Basis bezogen, wie aus folgender Überlegung hervorgeht. Es wurde n direkt nach der Interferenzmethode bestimmt aus

$$(n-1) = \frac{N\lambda}{l},$$

wo N die Anzahl Interferenzstreifen, l die Länge der Beobachtungsröhre und λ die Wellenlänge bedeuten. Das Volumen (v) der Röhre, sowie das Gewicht (w) des darin enthaltenen Dampfes wurden auch bestimmt und dann mittels folgender Beziehung $(n-1)$ auf die „standard density" umgerechnet. Bezeichnen wir diesen umgerechneten Wert mit $(n'-1)$, so haben wir:

$$n'-1 = (n-1 \times \frac{0{,}00009 \times \text{AG. des Elements} \times v}{\text{AG. des Wasserstoffs} \times w}.$$

*) Vgl. A. Winkelmann, Hdb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. VI, S. 642—646.

Die Werte von $(n' - 1) \times 10^6$ nennt Cuthbertson die „refractivity". Aus obiger Gleichung folgt:

$$(n-1)\frac{A}{d} = \frac{n'-1}{0{,}00009}.$$

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Atomrefraktionen der Elemente im Gaszustand wieder:

	n_D resp. n_D'	Beobachter	Atomrefraktion nach der $(n-1)$ Formel	Atomrefraktion nach der $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ Formel
H	1,0001384	Scheel[97])	1,54	1,025
N	1,0002971	„	3,30	2,20
O	1,0002702	Mascart[79])	3,03	2,02
F	1,000195	Cuthbertson u. Prideaux[27])	2,19	1,45
Cl	1,000768	Mascart[79])	8,61	5,74
Br	1,001125	„ [8])	12,6	8,4
P	1,001212	Cuthbertson[26])	13,35	8,9
As	1,001552	Cuthbertson u. Metcalfe[28])	17,25	11,5
S	1,001111	Cuthbertson[26])	12,15	8,1
Se	1,001565	Cuthbertson u. Metcalfe[28])	17,3	11,6
Te	1,002495	„	27,75	18,5
Zn	1,002050	„	22,9	15,3
Cd	1,002675	„	29,7	19,8
Hg	1,001866	„	20,73	13,8

Die nächste Tabelle enthält die Molekularrefraktionen einiger anorganischer Gase und Dämpfe. Die n-Werte rühren mit Ausnahme

	n_D	Molekularrefraktion nach der $(n-1)$ Formel	Molekularrefraktion nach der $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ Formel
HCl	1,000447	10,1	6,68
HBr	1,000570	12,76	8,52
HJ	1,000906	20,3	13,53
H_2O	1,000257	5,75	3,84
H_2S	1,000619	13,85	9,25
CO	1,0003345	7,48	4,98
CO_2	1,0004475	10,0	6,68
CS_2	1.001476	33,1	22,0
SO_2	1,0006609	14,7	9,87
SO_3	1,000737	16,5	11,0
NH_3	1,000377	8,45	5,63
N_2O	1,0005152	11,55	7,70
NO	1,0002939	6.57	4.38
C_2N_2	1,000846	18,96	12,64
PH_3	1,000786	17,6	11,73
PCl_3	1,001730	38.8	25,83
SF_6	1.000783	17.55	11,7
SeF_6	1,000895	20,1	13.4
TeF_6	1,000991	22,2	14,8

	MG. resp. AG.	t	n_D	d	Beobachter	Atom- resp. Molekularrefraktion	
						$(n-1)$ Formel	$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ Formel
H	1	Kp.	1,12	0,07	Dewar[31])	1,715	1,12
N	14	— 196°	1,2053	0,83	Liveing u. Dewar[75])	3,46	2,21
O	16	— 181°	1,2236	1,124	„ [74])	3,21	2,03
Cl	35,5	14°	1,367	1,33	Bleekrode[7])	9,8	6,00
Br	80	12°	1,626 = n_A	3,15	Gladstone[46])	15,9	9,0
P	31	35°	2,0746	1,76	Gladstone u. Dale[50])	18,95	9,25
S	32	110°	1,929	1,8114	Becquerel[5])	16,4	8,4
HCl	36,5	10°	1,254	0,854	Bleekrode[7])	10,85	6,84
HBr	81	10°	1,325	1,63	„	16,15	10,0
HJ	128	16,5°	1,466	2,27	„	26,3	15,6
H_2O	18	20°	1,333	0,998	Diverse	6,0	3,71
H_2S	34	12,5°	1,380	0,91	Bleekrode[7])	14,2	8,65
CO_2	44	15,5°	1,192	0,863	„	9,77	6,3
CS_2	76	0°	1,6441	1,293	Flatow[39])	37,8	21,3
SO_2	64	15°	1,350	1,359	Bleekrode[7])	16,46	10,14
SO_3	80	20°	1,4097	1,9365	Nasini[83])	16,95	10,2
NH_3	17	16,5°	1,325	0,616	Bleekrode[7])	8,95	5,56
N_2O	44	16°	1,194	0,870	„	9,8	6,28
NO*)	30	— 90°	1,3305	?	Liveing u. Dewar[74])	?	?
C_2N_2	52	18°	1,325	0,866	Bleekrode[7])	19,5	12,1
PH_3	34	17,5°	1,317	0,622	„	17,3	10,8
PCl_3	137,5	20°	n_C = 1,50831 n_F = 1,52312	1,5774	Haagen[54])	44,3 45,6	26,0 26,65

*) Sonderbarerweise scheinen über flüssiges Stickoxyd keine Dichtebestimmungen vorzuliegen.

von C_2N_2 und CO_2, welche von Chappuis und Rivière[20]), PH_3, welcher von Dulong, und SO_2, SO_3, NO, SF_6, SeF_6 und TeF_6, welche von Cuthbertson und Metcalfe[29]) bestimmt wurden, sämtlich von Mascart[80]) her.

In der vorstehenden Tabelle sind die entsprechenden Werte für den flüssigen Zustand angegeben.

Bemerkung zu dieser Tabelle. Es sei ausdrücklich bemerkt, daß die angeführten Werte für die Molekularrefraktionen keinen Anspruch auf große rechnerische Genauigkeit machen Sie wurden sämtlich mit dem Rechenstab berechnet, ein Verfahren, welches jedoch der Genauigkeit der Messungen selbst genügend gerecht wird. Die Ermittlung einer größeren Reihe Molekularrefraktionen nach der Lorenz-Lorentzschen Formel ist bei Anwendung von Logarithmen eine sehr zeitraubende und eine genauere Berechnung mit ihnen dürfte in vorliegendem Falle zu illusorischen Werten führen und daher überflüssig sein.

Die nächste Tabelle gibt den Vergleich zwischen den nach den beiden Formeln berechneten Werten für die beiden Aggregatzustände wieder:

	AR. resp. MR. $(n-1)$ Formel		AR. resp. MR. $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ Formel			MR. $(n-1)$ Formel		MR. $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ Formel	
	Gasf.	Fl.	Gasf.	Fl.		Gasf.	Fl.	Gasf.	Fl.
H	1,54	1,715	1,025	1,12	H_2S	13,85	14,2	9,25	8,65
N	3,30	3,46	2,20	2,21	CO_2	10,0	9,77	6,68	6,3
O	3,03	3,21	2,02	2,03	CS_2	33,1	37,8	22,0	21,3
Cl	8.61	9,8	5,74	6,00	SO_2	14,7	16,46	9,87	10,14
Br	12,6	15,9	8,4	9,0	SO_3	16.5	16,95	11,0	10,2
P	13,35	18,95	8,9	9,25	NH_3	8,45	8,95	5.63	5,56
S	12,15	16,4	8,1	8,4	N_2O	11,55	9,8	7,70	6,28
HCl	10,0	10,85	6,68	6,84	C_2N_2	18.96	19,5	12,64	12,1
HBr	12,76	16,15	8,52	10,0	PH_3	17,6	17,3	11,73	10,8
HJ	20,3	26,3	13,53	15,6	PCl_3	38,8	ca. 44,6	25,83	ca. 26,2
H_2O	5,75	6,0	3,84	3,71					

Im großen ganzen würde man, nach obiger Tabelle zu urteilen, wohl geneigt sein, der Lorenz-Lorentzschen Formel den Vorzug zu geben, aber ihre Überlegenheit über die in ihrer Handhabung viel einfachere Formel ist keine sehr große. Vor allem ist eine sorgfältige Revision der Brechungsexponenten der Gase und Dämpfe sowie der verflüssigten Gase unter Berücksichtigung der wirklichen, unter den

Beobachtungsbedingungen herrschenden Dichte dringend notwendig. Bei den organischen Dämpfen scheint, nach den Versuchen von Lorenz[77]) und Prytz[90]) hauptsächlich, die kompliziertere Formel besser zu sein*), aber hierzu ist noch zu bemerken, daß in der Mehrzahl der Fälle nur eine brauchbare Beobachtung vorliegt, und wenn wirklich mehrere vorliegen, so stimmen sie untereinander meistenteils gar nicht überein. So ist z. B. für

Äthylazetat	nach	Mascart[81])	$n_D = 1{,}001400$,
"	"	Lorenz	$n_D = 1{,}001586$,
Dichloräthylen	"	Mascart[81])	$n_D = 1{,}001408$,
"	"	Prytz	$n_D = 1{,}001373$,
Methylalkohol	"	Mascart[81])	$n_D = 1{,}000619$,
"	"	Prytz	$n_D = 1{,}000552$.

Man würde a priori einer theoretisch begründeten Formel einer empirischen Formel gegenüber den Vorzug geben, wenn die theoretische Begründung einwandfrei ist, da aber bei der theoretischen Ableitung ganz bestimmte Voraussetzungen, die im allgemeinen kaum zutreffen würden, gemacht sind, so vermindert das gleich den Vorzug. Wir wollen deshalb an dieser Stelle kurz die theoretische Formel besprechen.

Die Ableitung der Lorenz-Lorentzschen Beziehung aus der Clausius-Mosottischen Beziehung, wie man sie meistenteils in den physikalisch-chemischen Lehrbüchern vorfindet, ist als Verallgemeinerung eines Spezialfalles logisch unrichtig. Man darf offenbar nicht eine für $\lambda = \infty$ abgeleitete Beziehung auf die sehr kurzen optischen Wellen übertragen.

Aus der Dispersionstheorie von H. A. Lorentz**) folgt schließlich die Beziehung:

$$\frac{n^2+2}{n^2-1} = \frac{\lambda_m{}^2}{g}\left[\frac{1}{\lambda_m{}^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right]. \qquad \text{(a)}$$

Es bedeuten hier n den Brechungsexponent für die Wellenlänge λ, λ_m die Wellenlänge der Eigenschwingung des Moleküls, und g eine Konstante, welche der Dichte proportional geht. Hieraus würde also folgen:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$$

Aus der Gl. (a) ergibt sich dann für $\lambda = \infty$:

$$\frac{n_\infty^2-1}{n_\infty^2+2} \cdot \frac{1}{d} = g, \qquad \text{(b)}$$

*) Siehe die Zusammenstellung von Brühl.

**) Siehe H. Kayser, Hdb. d. Spektroskopie, Bd. IV, S. 383—393.

d. h., es folgt direkt die Clausius-Mosottische Beziehung, nur hat hier g eine andere Bedeutung als dort.

Aus der Planckschen Theorie*), der dieselben Grundlagen zukommen, folgt auch die Gl. (a). Nur hat in diesem Falle g wieder eine andere Bedeutung, und dasselbe gilt von der Theorie von J. J. Thomson. Aber diese Dispersionstheorien, die ja großartige und interessante mathematische Leistungen darstellen, sind alle unter der Annahme von nur einer Elektronengattung abgeleitet. Nimmt man mehrere Elektronengattungen an, was dann wohl der Wirklichkeit eher entsprechen dürfte, so ist der Bruch $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ nicht mehr der Dichte proportional, worauf besonders Drude**) hingewiesen hat. Die Formeln werden dann für die Berechnung allzu kompliziert.

Wir haben schon in dem ersten Teil dieses Berichtes gesehen, daß die Clausius-Mosottische Beziehung nicht zutrifft, und da diese einen speziellen verhältnismäßig einfachen Fall der allgemeinen Dispersionsgleichung darstellt, so ist es kaum zu verwundern, wenn die allgemeinere Beziehung (a) auch nicht zutrifft.

Ferner nimmt die Theorie an, daß der Molekularzustand konstant bleibt, d. h., daß Assoziation nicht eintritt. Dieser Faktor muß aber auch auf die Lichtbrechung einen Einfluß ausüben, denn es würden x zu einem Molekularkomplex vereinigte Moleküle weniger Raum beanspruchen, als wenn sie separat vorhanden wären. Auf diesen Punkt hat besonders Traube***), auch mit Recht, hingewiesen.

Aus allem geht demnach hervor, daß wenig Aussicht vorhanden ist, eine allgemeingültige Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichte aufzufinden, da aber die Lorenz-Lorentzsche Beziehung im großen ganzen sich den Tatsachen besser anpaßt als die Gladstone-Dalesche, so wollen wir in dem folgenden nur mit ihr weiter operieren, obgleich die Handhabung der letzteren eine viel einfachere ist.

d) Feste Körper. Das Verhalten der festen Körper hat für uns wenig Interesse, soll deswegen auch nur kurz behandelt werden. Es sei auf folgende Zusammenstellungen der Versuchsergebnisse verwiesen:

A. Wüllner, Lehrb. d. exper. Physik, 5. Aufl., Bd. IV, S. 217—220,

A. Winkelmann, Handb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. VI, S. 636—646.

Bei einigen Substanzen nimmt n mit steigender Temperatur zu,

*) Siehe H. Kayser, Hdb., Bd. IV, S. 393—406.

**) Siehe sein Kapitel über Dispersion in Winkelmanns Hdb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. VI, S. 1316 ff.

***) Vgl. J. Traube, Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 39, 1897.

bei anderen dagegen ab, so daß von einer allgemeinen oder nur annähernden Gültigkeit der Lorenz-Lorentzschen Formel nicht die Rede sein kann. Interessant ist, daß Quarz und Tridymit, die aus fast reiner Kieselsäure bestehen, annähernd dasselbe Brechungsvermögen besitzen, was aber geradesogut Zufall sein kann.

Es ist nach Abati[1]) für

Quarz bei 0^0, $d = 2{,}65085$ und $n_D = 1{,}54875$,
Tridymit bei 15^0, $d = 2{,}304$ und $n_D = 1{,}476$.

Hieraus ergibt sich

$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ bei Quarz $= 0{,}1199$ und bei Tridymit $= 0{,}1226$.

Vergleichen wir die n-Werte für den festen Zustand mit den n-Werten für den gasförmigen oder flüssigen Zustand, so ergibt sich folgendes:

Phosphor. Nach Gladstone[46]) ist $n_D = 2{,}1168$. Setzen wir $d =$ ca. 1,83 und AG. $= 31$, so folgt

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{A}{d} = 9{,}08$$

gegen 9,2 für $P_{\text{fl.}}$ und 8,9 für $P_{\text{gasf.}}$

Selen. Nach Wood[112]) ist $n_D = 2{,}93$. Die Dichte ist nach Vonwiller und Mason*) $d = 4{,}29$. Aus diesen Zahlen folgt mit AG. $= 79{,}2$, AR.$_{\text{fest}} = 13{,}23$ gegen AR.$_{\text{gasf.}} = 11{,}6$. Es handelt sich hierbei natürlich um die glasige Modifikation.

Schwefel. Da Schwefel zweiachsig ist, so hat er drei Brechungsexponenten. Wir wollen deshalb n_{fest} aus der AR. für den gasförmigen und flüssigen Zustand berechnen. Nehmen wir den Mittelwert AR. $= 8{,}25$ an, so folgt mit $d = 2{,}07$

$$\text{AR.}_{\text{fest}} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{32}{2{,}07} = 8{,}25,$$

und $n^2 = 4{,}41$, woraus $n = 2{,}1$.

Nach Schrauf[98]) ist für die D-Linie bei 20^0

$$n_\alpha = 1{,}95791, \quad n_\beta = 2{,}03770 \text{ und } n_\gamma = 2{,}24516.$$

Kohlenstoff. Wir wollen hier gleich den Wert für Diamant anführen, da wir ihn weiter unten benötigen werden.

Nach Walter[110]) ist bei 16^0 $n_D = 2{,}41734$. Die Dichte beträgt bei dieser Temperatur ca. 3,52, woraus für AR. der Wert 2,11 folgt.

Jod. Wir haben in den obigen Tabellen Jod nicht angeführt, da

*) O. U. Vonwiller u. W. H. Mason, Proc. Roy. Soc. 79, 175, 1907.

es anormale Dispersion zeigt und außerdem für n_D im gasförmigen Zustand keine Messungen vorliegen. Nach Hurion[59] ist

$$n_C = 1{,}00205 \text{ und } n_G = 1{,}00192,$$

woraus folgt

$$AR._C = 15{,}32 \text{ und } AR._G = 14{,}34.$$

Nach Coblentz[22]) ist für festes und flüssiges Jod — sie haben fast denselben Brechungsexponent —

$$n_{671} = 2{,}07,\ n_{610} = 2{,}00,\ n_D = 1{,}96.$$

Nehmen wir für die Dichte den Wert $d = 4{,}93$ an, so folgt

$$AR._{671} = 13{,}45,\ AR._{610} = 12{,}9,\ AR._D = 12{,}5.$$

Die Übereinstimmung ist nicht gut.

Metalle. Ein Vergleich der Brechungsexponenten für *Zn*-, *Cd*- und *Hg*-Dampf mit den Brechungsexponenten für den metallischen Zustand hat offenbar insofern keinen Sinn, als der Vorgang der Lichtbrechung in Metallen ein ganz anderer als der in den Dämpfen ist. In einigen Fällen ist der Brechungsexponent des Metalls < 1, d. h., es würde das spezifische Brechungsvermögen negativ ausfallen.

Unter diesen Umständen haben auch die Berechnungen von Van Aubel[103]), Vergleich der n-Werte der Metalle mit den aus Lösungen usw. berechneten Atomrefraktionen (s. w. u.) keine Bedeutung.

e) Lösungen. Da in vielen Fällen die Molekularrefraktionen der Verbindungen aus den Brechungsexponenten ihrer Lösungen abgeleitet wurden, so müssen wir zuerst sehen, inwiefern dieses Verfahren berechtigt ist. Da zwischen Lösungen und Mischungen kein prinzipieller Unterschied*) besteht, so können letztere auch gleich mit herangezogen werden. Die Literatur über dieses Thema hat sich so kolossal angehäuft, daß sie sich kaum mehr übersehen läßt. Eine ziemlich ausführliche Bibliographie gibt Chéneveau[21]), auf die hier besonders verwiesen sei.

Es handelt sich um die Prüfung folgender Fragen:

1. Wie ändert sich das spezifische Brechungsvermögen einer Lösung mit der Temperatur?

2. Welcher ist der Zusammenhang zwischen den Brechungsexponenten einer Lösung und den Brechungsexponenten der Bestandteile?

3. Ist der für die Molekularrefraktion des gelösten Körpers abgeleitete Wert von der Konzentration unabhängig?

---

*) Der Unterschied zwischen einer Lösung und einer Mischung kann dadurch präzisiert werden, daß man letzteren Ausdruck nur dann anwendet, wenn keine Volumänderung stattfindet (vgl. Chéneveau).

4. Ist er von dem Lösungsmittel unabhängig?

5. Wie vergleicht sich der berechnete Wert für die Molekularrefraktion in Lösung mit dem für den reinen ungelösten Körper geltenden?

Wir wollen diese Fragen kurz an einigen typischen Beispielen besprechen.

1. Der Zusammenhang zwischen Brechungsexponent und Temperatur.

Da im allgemeinen das spezifische Brechungsvermögen des Lösungsmittels von der Temperatur nicht unabhängig ist, so ist a priori dasselbe bei der Lösung zu erwarten. Folgende Tabelle, einer Abhandlung von Hauke[55]) entnommen, dürfte als Beispiel dienen:

11,772 proz. Lösung von Aluminiumbromid.

t	20°	25°	30°	35°	40°	45°
d	1,0687	1,0679	1,0666	1,0652	1,0637	1,0620
n_D	1,34649	1,34597	1,34535	1,34478	1,34412	1,34343
$\frac{n_D-1}{d}$	0,32412	0,32393	0,32377	0,32366	0,32350	0,32338
$\frac{n_D^2-1}{n_D^2+2}\cdot\frac{1}{d}$	0,19946	0,19938	0,19931	0,19928	0,19921	0,19918

2. Brechungsexponenten von Lösungen und Mischungen.

Aus dem Satz von Biot und Arago[6]), daß die brechende Kraft eines Gasgemisches sich additiv aus den brechenden Kräften dessen Bestandteile zusammensetzt, folgt nach der bekannten Ableitung

$$RP = r_1 p_1 + r_2 p_2,$$

wo R, r_1, r_2 das spezische Brechungsvermögen des Gemisches resp. der Bestandteile, und P, p_1, p_2 die Gewichte derselben bedeuten. Die Diskussion dieser Beziehung für den Gaszustand ist weiter unten angeführt. Hier wollen wir uns auf den flüssigen Zustand beschränken. Die Prüfung dieser Beziehung durch Landolt[69]) hat eine befriedigende Gültigkeit derselben ergeben. Neuere Versuche haben jedoch gezeigt, daß sie in dieser Form den Tatsachen doch nicht gerecht wird. Folgende zwei Beispiele werden dies genügend erläutern. Die Prüfung ist folgendermaßen unternommen worden. Unter Anwendung der Lorenz-Lorentzschen Formel haben wir r_2 aus der Beziehung

$$r_2 = \frac{RP - r_1 p_1}{p_2}$$

berechnet und dazu die Beobachtungen von Drude benutzt. Gleichzeitig sind in den Tabellen die aus der Mischungsformel

$$\frac{P}{D} = \frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}$$

berechneten Werte für die Dichte D des Gemisches, wie sie von Drude[34]) angegeben sind, angeführt.

Azeton-Benzol.

p_1 Azeton	0	20	40	69,4	84,7	100
p_2 Benzol	100	80	60	30,6	15,3	0
$D_{beob.}$	0,885	0,866	0,847	0,822	0,810	0,797
$D_{ber.}$	0,885	0,865	0,845	0,821	0,811	0,797
$n_{Gemisch}$	1,5036	1,4723	1,4426	1,4011	1,3803	1,3609
r_2	—	0,2815	0,2807	0,2785	0,2774	0,2774

Azeton-Wasser.

p_1 Azeton	0	25	50	80,2	100
p_2 Wasser	100	75	50	19,8	0
$D_{beob.}$	0,999	0,967	0,924	0,854	0,796
$D_{ber.}$	0,999	0,938	0,888	0,830	0,796
$n_{Gemisch}$	1,3335	1,3513	1,3637	1,3668	1,3606
r_2	—	0,2736	0,2758	0,2768	0,2776

Aus diesen Beispielen — die n-Werte gelten für die D-Linie — geht die Unzulänglichkeit der Mischungsregel selbst für ein Gemisch wie Azeton-Benzol, bei welchem keine Volumänderung stattfindet, deutlich hervor. Pulfrich[91]) hat dann folgende Formel aufgestellt

$$RP\frac{1-ac}{1-c} = r_1 p_1 + r_2 p_2$$

und zwar unter Anwendung des Gladstone-Daleschen Ausdrucks. Die Faktoren a und c haben folgende Bedeutung. Ist D die Dichte des Gemisches und $D_{ber.}$ die nach der Mischungsformel berechnete Dichte, dann ist

$$\frac{D - D_{ber.}}{D} = c.$$

Ein analoger Ausdruck wird dann für N — die brechende Kraft, in diesem Fall also $n - 1$ — aufgestellt. Pulfrich fand dann

$$\frac{N - N_{ber.}}{N} = a\frac{D - D_{ber.}}{D} = ac,$$

woraus die obige Gleichung folgt.

Die weitere Prüfung dieser Gleichung durch Buchkremer[16], Schütt[99] und Heß[56] hat ergeben, daß sie auch keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen kann. Heß hat dann für den Gladstone-Daleschen Ausdruck den Lorenz-Lorentzschen eingesetzt und bessere Übereinstimmung gefunden. Seine Formel lautet schließlich

$$\frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1-\beta c}{1-c} \cdot \frac{P}{D} = \frac{n_1{}^2-1}{n_1{}^2+2} \cdot \frac{p_1}{d_1} + \frac{n_2{}^2-1}{n_2{}^2+2} \cdot \frac{p_2}{d_2} \, .$$

Wollte man aus dieser Gleichung r_1 für ein gelöstes Salz B berechnen, so ist das Verfahren so umständlich, daß die Gleichung sich für den praktischen Gebrauch kaum eignen dürfte (vgl. hierzu Chéneveau). Es bleibt daher vorläufig nichts übrig, als die einfache Mischungsformel zur Berechnung der Molekularrefraktion gelöster Salze zu benutzen. Weitere Angaben über die Brechungsexponenten von Gemischen findet man in den Abhandlungen von Wüllner[113], Johst[64], Verschaffelt[107], Forch[40], Van der Willigen[105], Damien[30], de Kowalski u. Modzelewski[67], Frl. Homfray[58], Chéneveau[21], Cunaeus[25], Veley u. Manley[106], Grunmach[53], Andrews[3], Dorosewski u. Dworzanczyk[33] u. a. m. Ferner sei noch auf die Berechnungen von Leduc[73], Van Aubel[104], Wallot[109] verwiesen.

3. Abhängigkeit der Molekularrefraktion von der Konzentration.

Da wir aus praktischen Gründen fast gezwungen sind, bei der einfachen Mischungsregel zu bleiben, so stellt sich die Frage auf, inwiefern die so berechnete Molekularrefraktion eines gelösten Salzes von der Konzentration abhängig ist. Gladstone[46] hat sich damit eingehend beschäftigt, und da er für die berechnete Molekularrefraktion Werte erhielt, die keinen ausgesprochenen Gang zeigten, sondern unregelmäßig waren, schloß er, daß die Molekularrefraktion von der Konzentration unabhängig ist. Die Folge hiervon war, daß man häufig bei Bestimmung der Molekularrefraktion eines sich in Lösung befindlichen Körpers nur eine einzige Lösung auf ihren Brechungsexponent untersuchte. Es sei z. B. auf die Abhandlungen von Kannonikoff[65], Hauke[55] und Bromer[8] verwiesen. Die so berechnete Molekularrefraktion ist aber nicht konstant, und haben wir es Dinkhauser[32] zu verdanken, daß er einen großen Teil der vorliegenden Beobachtungen untereinander ausgeglichen und zusammengestellt hat*).

---

*) In der Abhandlung befindet sich eine Anzahl Literaturangaben.

Er hat dann nach den Formeln von Gladstone und Dale und von Lorenz und Lorentz die Molekularrefraktionen für verschiedene Konzentrationen berechnet. Für das ausführliche Zahlenmaterial muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden, nur einige Beispiele seien hier angeführt. Die Werte gelten alle für die D-Linie und die Konzentrationen m beziehen sich auf Grammäquivalente pro 1 Liter Lösung.

m		0,01	0,05	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
$NaCl$	$G-D$	15,92	15,89	15,88	15,85	15,81	15,78	15,72
	$L-L$	9,231	9,218	9,215	9,205	9,186	9,173	9,136
NH_4Cl	$G-D$	22,7	22,6	22,55	22,53	22,53	22,53	22,52
	$L-L$	13,40	13,35	13,322	13,314	13,312	13,310	13,281
$\frac{1}{2}CaCl_2$	$G-D$	—	—	—	—	16,90	16,54	16,15
	$L-L$	—	—	—	—	9,635	9,425	9,181
$\frac{1}{2}CdBr_2$	$G-D$	—	24,496	24,428	24,304	24,226	—	—
	$L-L$	—	14,102	14,065	13,993	13,938	—	—
$NaNO_3$	$G-D$	—	—	—	—	18,99	18,97	18,85
	$L-L$	—	—	—	—	11,187	11,182	11,131
$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$	$G-D$	20,11	—	20,02	19,91	19,86	19,89	—
	$L-L$	11,73	—	11,715	11,672	11,654	11,69	—
$\frac{1}{2}MgSO_4$	$G-D$	12,11	12,06	12,04	12,02	12,02	—	11,89
	$L-L$	6,74	6,726	6,722	6,735	6,741	—	6,66
Zucker	$G-D$	119,80	119,35	119,30	119,31	119,32	119,68	—
	$L-L$	71,137	70,871	70,824	70,667	70,470	70,287	—

Der Einfluß der Konzentration auf die berechnete Molekularrefraktion geht aus diesen Zahlen deutlich hervor. Er ist zwar im allgemeinen nicht groß, aber immer groß genug, um die Berechnung der Molekularrefraktion auf zwei Dezimalstellen aus nur einer Lösung illusorisch zu machen. Die Erklärung der Änderungen durch Dissoziation oder Hydratbildung (s. z. B. Le Blanc[71]), Le Blanc u. Rohland[72])) scheint durch die neueren Untersuchungen von Zoppellari[119]), Zecchini[116]), Chéneveau[21]), Getman und Wilson[42]) nicht auszureichen. Überhaupt ist man über das optische Verhalten der Lösungen noch ziemlich im Dunkeln. Zu erwähnen ist, daß Gladstone[49]) selbst gemeinschaftlich mit Hibbert[52]) auch gefunden hat, daß die Konzentration nicht ohne Einfluß ist. Leider geben diese Forscher in ihren umfangreichen Tabellen nicht die experimentellen Zahlen, sondern nur die berechneten Molekularrefraktionen an.

4. Einfluß des Lösungsmittels.

Gladstone[46]) schloß zuerst, daß das Lösungsmittel im großen ganzen keinen Einfluß auf die Molekularrefraktion des gelösten Stoffes

ausübt. Besondere Ausnahmen zeigten die Quecksilbersalze. Folgende kleine Tabelle ist seiner Abhandlung entnommen; die Werte gelten für die A-Linie.

	$CoCl_2$	$CuCl_2$ D-Linie	$HgCl_2$	KJ	$KCNS$	NH_3
Wäßrige Lösung . . .	32,02	34,00	41,23	35,72	33,47	9,49
Alkoholische Lösung . .	32,38	34,72	35,59	35,1	33,7	8,97

Auch hiermit hat man sich meistenteils zufrieden gegeben und, besonders in der organischen Chemie, die zu untersuchende Substanz in irgendeinem Lösungsmittel aufgelöst und dann aus dem Brechungsexponent der Lösung alle möglichen Schlüsse über Konstitution usw. gezogen, obgleich Gladstone[49]) später selbst gezeigt hat, daß auch bei organischen Stoffen die aus den Lösungen berechneten Molekularrefraktionen nicht immer mit den Werten für die reinen Stoffe übereinstimmten.

Rudolphi[96]) untersuchte Chloralhydrat in Wasser, Alkohol und Toluol und fand keine besonders gute Übereinstimmung zwischen den aus den Lösungen berechneten Molekularrefraktionen. Walden[108]) hat seinen „Normalkörper" — Tetraäthylammoniumjodid — in 11 Lösungsmitteln untersucht. Die auf die D-Linie bezogene Molekularrefraktion ergab sich zu 61,49—58,18 je nach dem Lösungsmittel. Die Resultate waren wie folgt:

Aus	Methylrhodanid	MR. = 61,49	Aus	Wasser	MR. = 58,94
„	Furfurol	MR. = 60,55	„	Benzylalkohol	MR. = 58,79
„	Azetonitril	MR. = 60,07	„	Methylalkohol	MR. = 58,75
„	Nitromethan	MR. = 59,87	„	Formamid	MR. = 58,44
„	Salizylaldehyd	MR. = 59,56	„	Glykol	MR. = 58,18.
„	Benzylcyanid	MR. = 59,55			

Zu den Berechnungen wurde die Lorenz-Lorentzsche Formel angewendet. Zwischen der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels und MR. ergab sich keine Beziehung. Wir sehen also, daß das Lösungsmittel von ganz bedeutendem Einfluß ist. Aus den experimentellen Angaben von Chéneveau[21]) haben wir noch folgende Zahlen für einige anorganische Salze berechnet. Die Berechnung geschah aus der Gleichung

$$PR = p_1 r_1 + p_2 r_2.$$

Bezieht sich r_1 auf den gelösten Stoff und sind p_1 g in 100 g der Lösung enthalten, so hat man

$$Mr_1 = M\left[\frac{100\,R - (100 - p_1)r_2}{p_1}\right],$$

wo M = Molekulargewicht

Mr_1 = Molekularrefraktion

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad \text{für die Lösung}$$

$$r_2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad \text{für das Lösungsmittel.}$$

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Lösung	t	p_1	n_D(Lösung)	d (Lösung)	n_D(Lsg. mittel)	d(Lsg. mittel)	MR.
$ZnCl_2$ in Äther	22°	17,40	1,3774	0,8475	1,3512	0,7132	17,55
$ZnCl_2$ in Wasser	16°	24,66	1,3810	1,2390	1,3334	0,9990	17,91
$MgCl_2$ in Alkohol	22,5°	5,24	1,3752	0,8395	1,3605	0,7915	15,26
$MgCl_2$ in Wasser	13°	8,68	1,3557	1,0744	1,3337	0,9994	14,05
NH_4Cl in Glyzerin	18°	6,75	1,4788	1,2708	1,4730	1,2646	12,21
NH_4Cl in Wasser	19°	19,68	1,3701	1,0563	1,3331	0,9984	13,29
$LiCl$ in Methylalkohol	14,5°	17,49	1,3741	0,9288	1,3307	0,7976	8,31
$LiCl$ in Äthylalkohol	14,5°	10,04	1,3864	0,8693	1,3632	0,7966	8,29
$LiCl$ in Wasser	18°	25,15	1,3867	1,1489	1,3332	0,9986	8,61
$HgCl_2$ in Azeton	18°	15,31	1,3735	0,9237	1,3600	0,8000	24,07
$HgCl_2$ in Wasser	13°	5,22	1,3381	1,0447	1,3337	0,9994	22,32

Auch hier tritt der Einfluß des Lösungsmittels, der ganz regellos zu sein scheint, deutlich hervor. Man muß daher den aus der Lösung berechneten Wert der Molekularrefraktion mit der größten Vorsicht aufnehmen. Übrigens hätte man wohl a priori kaum erwartet, daß das Lösungsmittel ohne Einfluß auf die Molekularrefraktion des gelösten Körpers sein würde.

5. Vergleich der aus der Lösung berechneten Molekularrefraktion mit dem für die reine Substanz geltenden Wert.

Aus Lösungen von Alkohol, Zucker, Chlornatrium und Ammoniak in Wasser schloß Gladstone[46]), daß die Molekularrefraktion in Lösung erhalten bleibt, und seine Untersuchungen sind dann von ihm in Gemeinschaft mit Hibbert[52]) in ausgedehntem Maßstabe fortgesetzt worden. Für eine große Anzahl Substanzen hat Dinkhauser[32]) das vorliegende Zahlenmaterial zusammengestellt und durchgerechnet. Er kommt dabei zu folgendem Resultat:

„Die meisten Salze mit Ausnahme der Sulfate ändern ihre Molekularrefraktion in wäßriger Lösung in dem Sinne, daß sie mit

steigender Konzentration die des festen Salzes zu erreichen suchen, und zwar bei der n^2-Formel alle Salze ... Bei den Sulfaten läßt sich kein allgemeines Verhalten erkennen, wohl deshalb, weil viele noch nicht genügend genau und bis zu höheren Konzentrationen untersucht worden sind ..."

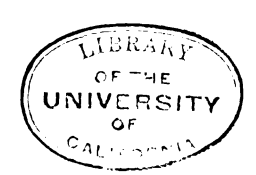
Wir wollen einige Beispiele hier anführen.

$G-D$ Formel	$NaCl$	KBr	$AgNO_3$	$^1/_2 ZnSO_4$	$^1/_2 CuSO_4$	$^1/_2 Pb(NO_3)_2$	NH_4J	$RbCl$
MR. fest (D-Linie)	14,70	24,26	29,17	13,80	14,18	28,58	40,53	21,09
MR. in $1-nH_2O$-Lsg.	15,81	25,40	27,4	13,53	13,90	27,16	40,17	22,16
Differenz	+1,11	+1,14	−1,77	−0,27	−0,28	−1,42	−0,36	+1,07

$L-L$ Formel	$NaCl$	KBr	$AgNO_3$	$^1/_2 ZnSO_4$	$^1/_2 CuSO_4$	$^1/_2 Pb(NO_3)_2$	NH_4J	$RbCl$
MR. fest (D-Linie)	8,53	14,01	15,87	7,66	7,73	15,36	22,35	12,43
MR. in $1-nH_2O$-Lsg.	9,19	14,87	15,84	7,56	7,77	15,60	23,47	13,01
Differenz	+0,66	+0,86	−0,03	−0,10	+0,04	+0,24	+1,12	+0,58

Bemerkt sei noch, daß Dinkhauser für Kristallwasser denselben Wert als für flüssiges Wasser angenommen hat. Das ändert aber an der Nichtübereinstimmung bei den wasserfreien Salzen nichts. Die Differenzen sind in manchen Fällen recht beträchtlich, was eventuell für die organische Chemie auch von Wichtigkeit sein dürfte. Wir hatten schon oben bei der Besprechung der Gemische gesehen, daß die für Azeton aus seinen Lösungen in Benzol und Wasser berechnete Molekularrefraktion der des reinen Azetons nicht gleich ist, sondern ihr, wie bei den Salzen, mit steigender Konzentration zustrebt.

Fassen wir die obigen Ergebnisse an den Lösungen zusammen, so müssen wir zu dem Schluß kommen, daß die aus Lösungen berechneten Molekularrefraktionen mit großen Unsicherheiten behaftet sein können und daß sie demnach mit dem größten Vorbehalt anzunehmen sind. Besonders scheint das in der organischen Chemie so häufig ausgeübte Verfahren, aus dem Brechungsexponent einer einzigen Lösung die Molekularrefraktion des gelösten Stoffes nach der einfachen Mischungsregel zu berechnen und aus dem so gewonnenen Wert Schlüsse über



die Konstitution dieses Stoffes zu ziehen, nicht ohne weiteres berechtigt zu sein. Ferner hat sich ergeben, daß die Berechnung solcher Molekularrefraktionen auf nur zwei Dezimalstellen — sie werden öfters noch auf drei Dezimalstellen angegeben — größtenteils illusorisch ist, da die erste Stelle schon unrichtig sein kann.

Zusammenfassung.

Aus den angeführten Beispielen geht hervor, daß eine allgemeingültige Beziehung zwischen Brechungsexponent und Dichte noch nicht gefunden ist. Das spezifische Brechungsvermögen oder die Refraktionskonstante, wie sie bisher durch Formeln ausgedrückt wurde, ist keine Konstante, sondern eine von Temperatur, Druck und Aggregatzustand — gasförmig, flüssig, fest oder gelöst — abhängige Größe, und es ist fraglich, ob sich die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von den genannten Faktoren überhaupt mathematisch fassen läßt. Ostwald*) schreibt hierüber wie folgt:

> „Es erscheint nicht unmöglich, daß — — sich in bezug auf die gesuchte ‚Refraktionskonstante' ergeben wird, daß es eine solche in aller Strenge gar nicht gibt und somit das Suchen nach einer solchen gegenstandslos war."

Dieser Bemerkung können wir vollständig beistimmen.

B. Die Refraktionsäquivalente.

a) Gasförmiger Zustand. Die physikalische Chemie lehrt uns, daß die Molekularrefraktion einer Verbindung sich aus gewissen Zahlen — die sogenannten Refraktionsäquivalente —, die den Atomrefraktionen nahe kommen, berechnen läßt, doch werden meistenteils noch so viele Korrektionsglieder eingeführt, daß die Berechnungen zum Teil illusorisch werden. Daß die Additivität für den gasförmigen Zustand nicht gilt, ist eine längst bekannte Tatsache. Es sei besonders auf die Zusammenstellungen von Ostwald und Brühl [11]) verwiesen.**) Die Additivitätsregel wurde zuerst, 1806, von Biot u. Arago [6]) aufgestellt, doch haben die genaueren Versuche von Dulong (1829) an einer größeren Anzahl Gasen und Dämpfen gleich gezeigt, daß das Brechungs-

---

*) Lehrbuch d. allgemeinen Chem. 2. Aufl., Band I, S. 429, 1891.

**) Eine schöne zusammenfassende Darstellung über „gaseous refractive indices" hat der der durch seine Arbeiten auf diesem Gebiet bekannte Forscher Cuthbertson in Science Progress, Nr. v. 10. Okt. 1908 gegeben. Allerdings dürfte diese Zeitschrift in Deutschland schwer zugänglich und deshalb dieser Bericht da ziemlich unbekannt sein.

vermögen bei diesen keine additive Größe ist. Die späteren Versuche von Jamin[62]), Mascart[79, 81]), Croullebois[24]), Lorenz[77]) und Prytz[90]) haben dies nur bestätigen können. Wenn man bedenkt, daß selbst das Brechungsvermögen eines Gasgemisches sich aus denen der Komponenten nicht genau berechnen läßt, so ist wohl kaum zu erwarten, daß das Brechungsvermögen einer Verbindung ohne weiteres aus den Brechungsvermögen der in ihr auftretenden Elemente berechnet werden kann. Nehmen wir z. B. die atmosphärische Luft. Ihre Zusammensetzung ist nach Leduc sehr angenähert 78,6 Vol.-Proz. N_2, 21,0 Vol.-Proz. O_2 und 0,94 Proz. A; die anderen in ihr vorhandenen Gase kommen kaum in Betracht. Rentschler[94]) scheint der einzige Beobachter zu sein, der gleichzeitig die absoluten Brechungsexponenten von Luft, O_2 und N_2, bestimmt hat. Er fand z. B. für $\lambda = 5460$, für Luft $n = 1{,}0002930$, für N_2 $n = 1{,}0002995$ und für O_2 $n = 1{,}0002725$. Die Dispersion des Argons hat Burton[17]) gemessen. Er gibt folgende Formel:

$$n_\lambda = 1{,}0002792 + \frac{1{,}6 + 10^{-15}}{\lambda^2},$$

woraus sich für $\lambda = 5460$ n zu 1,0002849 berechnet.

Aus diesen Zahlen erhält man für Luft $n_{546} = 1{,}0002953$ gegen den beobachteten Wert von 1,0002930. Ähnliche Nichtübereinstimmung fanden Ramsay und Travers[93]) für Luft, sowie Gemische aus He und H_2 und O_2 und CO_2, auch suchen sie hierfür eine Erklärung zu geben*).

Folgende Tabelle enthält die beobachteten Molekularrefraktionen aller

	Molekularrefraktion			MR.ber. — MR.beob.
	Beob.	Ber.	Aus	
H_2O	3,84	4,07	(2 × 1,025) + 2,02	+ 0,23
H_2S	9,25	10,15	(2 × 1,025) + 8,1	+ 0,90
HCl	6,68	6,765	1,025 + 5,74	+ 0,085
HBr	8,52	9,425	1,025 + 8,4	+ 0,905
HT	13,53	16,025	1,025 + ca. 15	+ 2,495
SO_2	9,87	12,14	8,1 + (2 × 2,02)	+ 2,27
SO_3	11,0	14,16	8,1 + (3 × 2,02)	+ 3,16
SF_6	11,7	16,8	8,1 + (6 × 1,45)	+ 5,1
SeF_6	13,4	20,3	11,6 + (6 × 1,45)	+ 6,9
TeF_6	14,8	27,2	18,5 + (6 × 1,45)	+ 12,4
NH_3	5,63	5,275	2,20 + (3 × 1,025)	— 0,355
N_2O	7,70	6,42	(2 × 2,20) + 2,02	— 1,28
NO	4,38	4,22	2,20 + 2,02	— 0,16
PH_3	11,73	11,975	8,9 + (3 × 1,025)	+ 0,245
PCl_3	25,83	26,12	8,9 + (3 × 5,74)	+ 0,29

*) Siehe Nachtrag.

derjenigen Gase, für welche die Atomrefraktionen und deren Bestandteile im Gaszustand auch bekannt sind, sowie die aus diesen Atomrefraktionen beobachteten Werte, wobei wieder alle Zahlen auf die D-Linie bezogen sind.

Auch aus analog zuzammengesetzten Verbindungen läßt sich zeigen, daß die Molekularrefraktion bei den Gasen nicht additiver Natur ist. Es ist z. B.

$HBr - HCl = 8{,}52 - 6{,}68 = 1{,}84$ und $Br - Cl = 8{,}4 - 5{,}74 = 2{,}66$
$HJ - HCl = 13{,}53 - 6{,}68 = 6{,}85$ und $J - Cl = 15 - 5{,}74 = 9{,}26$
$H_3P - H_3N = 11{,}73 - 5{,}63 = 6{,}10$ und $P - N = 8{,}9 - 2{,}20 = 6{,}7$
$H_2S - H_2O = 9{,}25 - 3{,}84 = 5{,}41$ und $S - O = 8{,}9 - 2{,}02 = 6{,}88$
$SF_6 - SO_3 = 11{,}7 - 11{,}0 = 0{,}7$ und $6F - 3O = 8{,}7 - 6{,}06 = 2{,}64$
$PCl_3 - PH_3 = 25{,}83 - 11{,}73 = 14{,}1$ und $3Cl - 3H = 14{,}145$ usw.

Aus diesen, aus dem anorganischen Gebiet gewählten Beispielen geht die Nichtadditivität für den gasförmigen Zustand deutlich hervor.

Es sei noch an dieser Stelle auf die Überlegungen von Amar[2]) verwiesen, wobei aber gleich bemerkt sei, daß sie auf eine falsche Auffassung von der Bedeutung der Refraktionsäquivalente basiert sind.

b) Flüssiger Zustand. Auch hier wollen wir uns größtenteils auf das anorganische Gebiet beschränken und zwar aus folgenden Gründen:

1. Es treten hier die Unregelmäßigkeiten viel deutlicher hervor und
2. ist das organische Gebiet sehr ausführlich von Smiles in seinem demnächst in der bekannten, von Sir Wm. Ramsay herausgegebenen Serie „Textbooks of physical chemistry“ erscheinenden Buche „The relations between chemical constitution and some physical properties“ abgehandelt worden. Es würde auch eine Berücksichtigung des ganzen organischen Gebietes zu weit führen.

Vorliegendes Kapitel soll folgendermaßen eingeteilt werden:

α) Flüssige anorganische Verbindungen.
β) Flüssige metallorganische Verbindungen.
γ) Einfache flüssige organische Verbindungen.

α) Flüssige anorganische Verbindungen. Nachstehende Tabelle enthält, als Ergänzung zu den weiter oben angeführten Zahlen, die Molekularrefraktionen — für die D Linie, wo nicht anders bemerkt — eine Anzahl flüssiger anorganischer Verbindungen, die noch nicht im Dampfzustand untersucht wurden. Die Molekularrefraktionen sind nach der Lorenz-Lorentzschen Formel berechnet.

Formel	Mol.-Gew.	Temp.	n_D	d	MR.	Beobachter
H_2O_2	34	20°	1,40606	1,43765	5,82	Brühl [13])
S_2Cl_2	135	18,3°	1,65298	1,6820	29,4	Costa [23])
SCl_2	103	15,4°	1,57806	1,6482	20,75	do.
$SOCl_2$	119	10,4°	1,5271	1,6554	22,1	Nasini [83])
SO_2Cl_2	135	20°	1,44372	1,6711	21,45	Pawlevsky [87])
SO_3HCl	116,5	14°	1,4371	1,7633	17,3	Nasini [83])
$CSCl_2$	115	9°	1,54424	1,5395	23,6	Carrara [19])
CCl_3SCl	186	11°	1,54835	1,71785	34,2	do.
P_4S*)	156	?	2,0661	1,8007	45,2	Becquerel [5])
$POCl_3$	153,5	20°	1,4882	1,680	26,3	Gladstone u. Dale [50])
„	„	25,1°	1,46019	1,6658	25,3	Zecchini [114])
P_4O_6	220	27°	1,5405	1,930	35,7	Thorpe u. Tutton [120])
$PSCl_3$	169,5	11,1°	n_C=1,56319	1,6535	33,3	Nasini u. Costa [85])
„	„	11,1°	n_F=1,57547	1,6535	33,9	do.
PCl_3	137,5	23,5°	1,5148	1,453	28,5(?)	Gladstone u. Dale
„	„	20°	n_C=1,50831	1,5774	26,0	Haagen [54])
„	„	20°	n_F=1,52312	1,5774	26,65	do.
„	„	15,4°	n_C=1,51971	1,5984	26,17	Nasini u. Costa
„	„	15,4°	n_F=1,53302	1,5984	26,70	do.
PBr_3	271	25°	1,6866	2,88	35,9	Gladstone u. Dale
„	„	26,6°	1,69662	2,8591	36,4	Zecchini
$SiCl_4$	170	10,5°	1,4207	1,504	28,65	Gladstone [48])
„	„	22,9°	1,41257	1,47556	28,7	Abati [1])
$SiBr_4$	348	23,5°	1,56267	2,77222	40,8	do.
CCl_4	154	12,3°	1,4656	1,6095	26,5	Gladstone [46])
$TiCl_4$	190	10,5°	1,6112	1,744	37,85	do. [48])
„	„	?	1,6039	1,7228	38,0	do.
$SnCl_4$	261	20°	1,5124	2,231	35,3	do. [46])
BBr_3	251	6,3°	n_C=1,53648	2,63845	29,7	Ghira [43])
„	„	6,3°	n_F=1,55329	2,63845	30,5	do.
BCl_3	117,5	5,7°	n_C=1,41951	1,4236	20,9	do.
„	„	5,7°	n_F=1,42811	1,4236	21,3	do.
$AsCl_3$	181,5	20°	n_C=1,5920	2,1668	28,3	Haagen
„	„	20°	n_F=1,6123	2,1668	29,1	do.
$SbCl_5$	297,5	17,5°	1,5871	2,322	43,0	Gladstone [46])
$VOCl_3$	173,5	12°	1,6416	1,841	34,0	do.
CrO_2Cl_2	155	23°	1,5242	1,908	24,9	do.
$Ni(CO)_4$	170,7	10°	1,45843	1,3336	34,9	Mond u. Nasini [82])
$Fe(CO)_5$	196	22°	1,5180	1,460	40,7	Gladstone [46])
„	„	14,45°	1,5227	1,47225	40,4	do.
$NH_2\cdot NH_2$	32	22,3°	1,46979	1,0065	8,87	Brühl [14])
$NH_2\cdot OH$	33	23,5°	1,44047	1,2044	7,25	do. [12])
$NH_2\cdot NH_3OH$	50	20°	1,42842	1,033	12,45	Bach [4])

*) P_4S ist nach den neueren Untersuchungen nur als eine Lösung von Schwefel in Phosphor aufzufassen.

Prüfen wir die Differenzen für analog zusammengesetzte Verbindungen, so haben wir:

$BBr_3 - BCl_3 = 29{,}9 - 21{,}0 = 8{,}9$, woraus $Br - Cl = 2{,}97$
$PBr_3 - PCl_3 = 36{,}4 - 26{,}2 = 10{,}2$, woraus $Br - Cl = 3{,}4$
$SiBr_4 - SiCl_4 = 40{,}8 - 28{,}7 = 12{,}1$, woraus $Br - Cl = 3{,}03$
$PBr_3 - BBr_3 = 36{,}4 - 29{,}9 = 6{,}5$, woraus $P - B = 6{,}5$
$PCl_3 - BCl_3 = 26{,}2 - 21{,}0 = 5{,}2$, woraus $P - B = 5{,}2$
$3\,SiBr_4 - 4\,BBr_3 = 122{,}4 - 119{,}6 = 2{,}7$, woraus $3\,Si - 4\,B = 2{,}7$
$3\,SiCl_4 - 4\,BCl_3 = 86{,}1 - 84{,}0 = 2{,}1$, woraus $3\,Si - 4\,B = 2{,}1$
$3\,SiBr_4 - 4\,PBr_3 = 122{,}4 - 145{,}6 = 23{,}2$, woraus $4\,P - 3\,Si = 23{,}2$
$3\,SiCl_4 - 4\,PCl_3 = 86{,}1 - 104{,}8 = 18{,}7$, woraus $4\,P - 3\,Si = 18{,}7$
$PSCl_3 - POCl_3 = 33{,}5 - 25{,}3 = 8{,}2$, woraus $S - O = 8{,}2$
$S_2Cl_2 - SOCl_2 = 29{,}4 - 22{,}1 = 7{,}3$, woraus $S - O = 7{,}3$
$4\,PCl_3 - P_4O_6 = 104{,}8 - 35{,}7 = 69{,}1$, woraus $2\,Cl - O = 11{,}51$
$SO_2Cl_2 - SO_3 = 21{,}45 - 10{,}2 = 11{,}25$, woraus $2\,Cl - O = 11{,}25$
$SOCl_2 - SO_2 = 22{,}1 - 10{,}14 = 11{,}96$, woraus $2\,Cl - O = 11{,}96$.

Ziehen wir die schon oben für den flüssigen Zustand angeführten Werte mit heran, so haben wir noch

$HBr - HCl = 10{,}0 - 6{,}84 = 3{,}16$, woraus $Br - Cl = 3{,}16$
$HJ - HBr = 15{,}6 - 10{,}0 = 5{,}6$, woraus $J - Br = 5{,}6$
$H_2S - H_2O = 8{,}65 - 3{,}71 = 4{,}94$, woraus $S - O = 4{,}94$
$CS_2 - CO_2 = 21{,}3 - 6{,}3 = 15{,}0$, woraus $S - O = 7{,}5$
$2\,HCl - H_2O = 13{,}68 - 3{,}71 = 9{,}97$, woraus $2\,Cl - O = 9{,}97$
$PH_3 - NH_3 = 10{,}8 - 5{,}56 = 5{,}24$, woraus $P - N = 5{,}24$.

Vergleichen wir diese Differenzen mit den tatsächlichen, für die Elemente geltenden Werten, so haben wir

$Br - Cl$ 2,97, 3,4, 3,3, 3,16 gegen $Br_{fl} - Cl_{fl} = 9{,}0 - 6{,}0 = 3{,}0$
$2\,Cl - O$ 11,51, 11,25, 11,96, 9,97 gegen $2\,Cl_{fl} - O_{fl} = 12{,}0 - 2{,}03 = 9{,}97$
$S - O$ 8,2, 7,3, 4,94, 7,50 gegen $S_{fl} - O_{fl} = 8{,}4 - 2{,}03 = 6{,}37$
$P - N$ 5,24 gegen $P_{fl} - N_{fl} = 9{,}25 - 2{,}21 = 7{,}04$.

Versuchen wir noch die Molekularrefraktionen einiger flüssiger Verbindungen aus den Atomrefraktionen — gasförmig (a) und flüssig (b) — aufzubauen. Folgende Tabelle enthält die Resultate.

	Molekularrefraktion			MR.ber. —MR.beob.		Molekularrefraktion			MR.ber. —MR.beob.
	Beob.		Ber.			Beob.		Ber.	
HCl	6,84	a	6,765	—0,075	SO_2	10,14	a	12,14	+2,00
		b	7,12	+0,28			b	12,46	+2,32

	Molekularrefraktion Beob.	Molekularrefraktion Ber.	MR.ber. —MR.beob.		Molekularrefraktion Beob.	Molekularrefraktion Ber.	MR.ber. —MR.beob.
HBr	10,0	a 9,425	—0,575	SO_3	10,2	a 14,16	+3,96
		b 10,12	+0,12			b 14,49	+4,29
HJ	15,6	a ?	?	S_2Cl_2	29,4	a 27,68	—1,72
		b 13,62	—1,98			b 28,8	—0,6
H_2O	3,71	a 4,07	+0,36	SCl_2	20,75	a 19,58	—1,17
		b 4,27	+0,56			b 20,4	—0,35
H_2S	8,65	a 10,15	+1,50	$SOCl_2$	22,1	a 21,6	—0,5
		b 10,64	+1,99			b 22,43	+0,33
PH_3	10,73	a 11,98	+1,25	SO_2Cl_2	21,45	a 23,62	+2,17
		b 12,61	+1,88			b 24,46	+3,01
PCl_3	26,2	a 26,12	—0,08	SO_3HCl	17,3	a 18,91	+1,61
		b 27,25	+1,05			b 21,58	+4,28
PBr_3	36,4	a 34,1	—2,3	N_2O	6,28	a 6,42	+0,14
		b 36,25	—0,15			b 6,45	+0,17
$POCl_3$	25,3	a 28,14	+2,84	NH_3	5,56	a 5,275	—0,285
		b 29,28	+3,98			b 5,57	+0,01
$PSCl_3$	33,5	a 34,22	+0,72	$NH_2 \cdot NH_2$	8,87	a 8,50	—0,37
		b 35,65	+2,15			b 8,90	+0,03
P_4O_6	35,7	a 47,72	+12,02	$NH_2 \cdot OH$	7,25	a 7,30	+0,05
		b 49,18	+13,48			b 7,60	+0,35
P_4S	45,2	a 43,7	—1,5	$NH_2 \cdot NH_3OH$	12,45	a 12,57	+0,12
		b 45,4	+0,2			b 13,17	+0,72

In den meisten Fällen ist die Übereinstimmung unbefriedigend, und es geht aus diesen Zahlen hervor, daß die Molekularrefraktion einer Verbindung sich nicht additiv aus den Atomrefraktionen berechnen läßt. Wir kommen auf diese Zahlen bei der Besprechung der Refraktionsäquivalente zurück.

β) **Metallorganische Verbindungen.** In folgenden Tabellen sind die Molekularrefraktionen einiger metallorganischer Verbindungen, d. h. solche, die nicht ausschließlich aus *C*, *H*, *N*, *O*, *S* und den Halogenen bestehen, wiedergegeben.

Formel	M.-G.	Temp.	n_D	d	MR.	Beobachter
$Zn(CH_3)_2$	95,4	14°	1,474	1,3723*)	19,52	Bleekrode[7])
$Zn(C_2H_5)_2$	123,4	12,5°	1,485	1,1958*)	29,6	do.
do.	123,4	8°	n_A = 1,4936 n_F = 1,5141	1,245	28,8 29,8	Gladstone[48])
$Hg(CH_3)_2$	230	22,2°	1,53266	2,9541	24,3	Ghira[44])

*) Nach Ghira[45]).

Formel	M.-G.	Temp.	n_D	d	MR.	Beobachter
$Hg(C_2H_5)_2$	258	23,2°	1,5399	2,4235	33,4	Ghira[44])
$Al(CH_3)_3$	72	12°	1,432	?	?	Bleekrode
$Al(C_2H_5)_3$	114	6,5°	1,480	?	?	do.
$P(C_2H_5)_3$	118	18,6°	1,45799	0,8001	40,4	Zecchini[114])
$As(C_2H_5)_3$	162	19,5°	1,4699	1,151	39,3	Gladstone u. Dale[50])
$Se(C_2H_5)_2$	137	21,6°	1,56925	1,40323*)	32,0	Zoppellari[118])
do.	137	27,5°	1,47687	1,23039	31,4	do.
$Si(C_2H_5)_4$	144,3	22,3°	1,42715	0,76819	48,3	Abati[1])
do.	144,3	22,7°	1,42628	0,76890	48,2	do.
$Sn(CH_3)_4$	179	25,5°	1,51990	1,2914	42,2	Ghira[44])
$Sn(CH_3)_2(C_2H_5)_2$	207	20°	1,4625	1,222	46,6	Gladstone u. Dale
$Sn(C_2H_5)_4$	235	19,1°	1,46835	1,1848	55,1	Ghira
do.	235	23°	1,4673	1,192	54,7	Gladstone
$Pb(C_2H_5)_4$	323	22,4°	1,51417	1,6493	58,9	Ghira
$Te(C_6H_5)_2$	285,5	15,75°	1,69303	1,60273	68,3	Pellini u. Menin[88])
do.	285,5	25,5°	1,68859	1,60458	67,9	do.

Verbindung	Formel	M.-G.	Temp.	n_D	d	MR.	Beobachter
Triäthylborat	$B(OC_2H_5)_3$	146	6,2°	1,38076	0,87815	38,56	Ghira
Tri-i-butylborat . . .	$B(OC_4H_9)_3$	230	7,8°	1,40841	0,8564	66,28	do.
Tri-i-amylborat . . .	$B(OC_5H_{11})_3$	272	9,7°	1,42083	0,8632	79,82	do.
Tri-allylborat	$B(OC_3H_5)_3$	182	8,3°	1,43327	0,9339	50,35	do.
Tetramethylsilikat . .	$Si(OCH_3)_4$	152	22,0°	1,36773	1,02804	33,78	Abati
Tetraäthylsilikat . .	$Si(OC_2H_5)_4$	208	20,0°	1,38210	0,9320	51,94	Gladstone u. Dale
Tetrapropylsilikat . .	$Si(OC_3H_7)_4$	264	22,7°	1,40159	0,9158	70,11	Abati
Hexapropyldisilikat. .	$Si_2O(OC_3H_7)_6$	426	22,6°	1,40759	0,97694	107,5	do.
Triäthylphosphat . . .	$PO(OC_2H_5)_3$	182	17,1°	1,40674	1,0701	41,81	Zecchini
Triäthylphosphit . . .	$P(OC_2H_5)_3$	166	13,4°	1,41074	1,0761	38,26	do.
Phosphenylchlorid . .	$C_6H_5 \cdot PCl_2$	179	7°	1,60533	1,33507	46,18	do.

*) In der Originalabhandlung wird die Dichte zu 1,60323 angegeben, doch ist dies vermutlich ein Druckfehler.

Verbindung	Formel	M.-G.	Temp.	n_D	d	MR.	Beobachter
Äthylphosphoroxylchlorid . .	$C_2H_5 \cdot PCl_2O$	147	24,5°	1,4641	1,2718	31,91	Zecchini
Selenoxen . .	$C_4H_2(CH_3)_2Se$	159	26,1°	1,50075	1,2319	37,97	Zoppellari
Thalliumäthylat . .	$C_2H_5 \cdot OTl$	249	20°	1,6676	3,55	26,13	Lamy

Zum Vergleich kann noch das, von Brühl[14]) untersuchte, Tetraäthylorthokarbonat $C(OC_2H_5)_4$ herangezogen werden. Es ist MG. $= 192$. $n_D = 1{,}39354$ bei $18{,}5°$, $d = 0{,}9197$, woraus MR. $= 49{,}94$.

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, daß sie mit abgerundeten Atomgewichten berechnet wurden. Rechnet man mit genaueren Werten, so kommen natürlich etwas andere Molekularrefraktionen heraus. So z. B. mit $Si = 28{,}3$, $H = 1{,}008$, $O = 16$, $C = 12$ und für Tetrapropylsilikat MR. $= 70{,}21$ statt $70{,}11$. Bis man jedoch mehr über den Einfluß der Temperatur auf den Brechungsexponenten dieser Verbindungen weiß, dürften solche Raffinerien überflüssig sein.

Es lassen sich mit obigen Zahlen nun folgende Differenzen bilden:

$3\,Si(OC_2H_5)_4 - 4\,B(OC_2H_5)_3 = 155{,}82 - 144{,}24 = 1{,}58,$ woraus $3\,Si - 4\,B = 1{,}58$

$Si(OC_2H_5)_4 - C(OC_2H_5)_4 = 51{,}94 - 49{,}94 = 2{,}0,$ woraus $Si - C = 2{,}0$

$SiCl_4 - CCl_4 = 28{,}7 - 26{,}5 = 2{,}2,$ woraus $Si - C = 2{,}2$

$Si(C_2H_5)_4 - SiCl_4 = 48{,}2 - 28{,}7 = 19{,}5,$ woraus $C_2H_5 - Cl = 4{,}88$

$Sn(C_2H_5)_4 - SnCl_4 = 55{,}1 - 35{,}3 = 19{,}8,$ woraus $C_2H_5 - Cl = 4{,}95$

$P(C_2H_5)_3 - PCl_3 = 40{,}4 - 26{,}2 = 14{,}2,$ woraus $C_2H_5 - Cl = 4{,}73$

$As(C_2H_5)_3 - AsCl_3 = 39{,}3 - 28{,}5 = 10{,}8,$ woraus $C_2H_5 - Cl = 3{,}27$

$C_2H_5PCl_2O - PCl_3O = 31{,}91 - 25{,}3 = 6{,}61,$ woraus $C_2H_5 - Cl = 6{,}61$

$P(OC_2H_5)_3 - B(OC_2H_5)_3 = 38{,}26 - 38{,}56 = -0{,}3,$ woraus $B - P = 0{,}3$

$3\,Si(OC_2H_5)_4 - 4\,P(OC_2H_5)_3 = 155{,}82 - 153{,}04 = 2{,}78,$ woraus $3\,Si - 4\,P = 2{,}78$

$3\,Si(C_2H_5)_4 - 4\,P(C_2H_5)_3 = 144{,}6 - 161{,}6 = -17{,}0,$ woraus $3\,Si - 4\,P = -1{,}70$

$Sn(C_2H_5)_4 - Sn(CH_3)_2(C_2H_5)_2 = 54{,}7 - 46{,}6 = 8{,}1,$ woraus $CH_2 = 4{,}05$

$Zn(C_2H_5)_2 - Zn(CH_3)_2 = 29{,}2 - 19{,}52 = 9{,}68,$ woraus $CH_2 = 4{,}84$

$Hg(C_2H_5)_2 - Hg(CH_3)_2 = 33{,}4 - 24{,}3 = 9{,}1,$ woraus $CH_2 = 4{,}55$

$Sn(C_2H_5)_4 - Sn(CH_3)_4 = 55{,}1 - 42{,}2 = 12{,}9,$ woraus $CH_2 = 3{,}23$

$Si(OC_2H_5)_4 - Si(OCH_3)_4 = 51,94 - 33,78 = 18,16,$
woraus $CH_2 = 4,54$
$Si(OC_3H_7)_4 - Si(OC_2H_5)_4 = 70,11 - 51,94 = 18,17,$
woraus $CH_2 = 4,54$
$B(OC_4H_9)_3 - B(OC_2H_5)_3 = 66,28 - 38,56 = 27,72,$
woraus $CH_2 = 4,62$
$B(OC_5H_{11})_3 - B(OC_4H_9)_3 = 79,82 - 66,28 = 13,54,$
woraus $CH_2 = 4,51.$

Man vergleiche besonders die Differenzen $3Si - 4B$, $3Si - 4P$ und $B - P$ mit den oben aus anorganischen Verbindungen berechneten. Interessant ist bei den vier letzten Differenzen, daß der Wert für CH_2 den aus rein organischen Verbindungen berechneten — 4,55 — sehr nahe kommt. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Alkylgruppen nicht direkt an Si bzw. B gebunden sind, sondern daß der Sauerstoff noch dazwischen steht und den direkten Einfluß der genannten Elemente größtenteils aufhebt.

γ) Einfache organische Verbindungen. Es seien hier nun die Molekularrefraktionen einiger schwefel- und halogenhaltiger Verbindungen zum Vergleich mit den oben angeführten Werten angeführt. (Siehe Tabelle auf der nächsten Seite.)

Bilden wir wieder wie oben die Differenzen, so erhalten wir folgende Zahlen:

$CHBr_3 - CHCl_3 = 30,24 - 21,50 = 8,74$, woraus $Br - Cl = 2,91$
$C_3H_7Br - C_3H_7Cl = 23,7 - 20,87 = 2,83$, woraus $Br - Cl = 2,83$
$(CH_2)_2Br_2 - (CH_2)_2Cl_2 = 27,05 - 20,97 = 6,08$, woraus $Br - Cl = 3,04$
$C_6H_5Br - C_6H_5Cl = 33,86 - 31,09 = 2,77$, woraus $Br - Cl = 2,77$
$C_2H_5J - C_2H_5Br = 24,17 - 18,95 = 5,22$, woraus $J - Br = 5,22$
$C_3H_7J - C_3H_7Br = 28,94 - 23,7 = 5,24$, woraus $J - Br = 5,24$
$i\text{-}C_3H_7J - i\text{-}C_3H_7Br = 29,34 - 24,02 = 5,32$, woraus $J - Br = 5,32$
$C_6H_5J - C_6H_5Br = 39,13 - 33,86 = 5,27$, woraus $J - Br = 5,27$
$C_2H_5SH - C_2H_5OH = 17,95 - 12,87 = 5,08$, woraus $S - O = 5,08$
$(C_2H_5)_2S - (C_2H_5)_2O = 28,48 - 22,41 = 6,07$, woraus $S - O = 6,07$
$(C_6H_5)_2S - (C_6H_5)_2O = 59,46 - 52,83 = 6,63$, woraus $S - O = 6,63$
$C_6H_5Cl - C_6H_5F = 31,09 - 26,00 = 5,09$, woraus $Cl - F = 5,09$
$CHBr:CBr_2 - CH_2:CHBr = 33,63 - 18,23 = 15,40,$
woraus $Br - H = 7,7$
$CHBr:CBr_2 - CHBr:CHBr = 33,63 - 26,29 = 7,34,$
woraus $Br - H = 7,34$
$CHBr:CHBr - CH_2:CHBr = 26,29 - 18,23 = 8,06,$
woraus $Br - H = 8,06.$

Bezeichnung	Formel	Molekul.-Gewicht	Temp.	n_D	d	MR.	Beobachter
Chloroform	$CHCl_3$	119,5	20°	1,4472	1,4823	21,50	Jahn [60])
Bromoform	$CHBr_3$	253	20°	1,5890	2,8190	30,24	do.
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	8°	1,4320	1,487	18,95	Gladstone [47])
Jodäthyl	C_2H_5J	156	7°	1,5222	1,9671	24,17	do.
Brompropyl	C_3H_7Br	123	20°	1,43387	1,3520	23,70	Brühl [10])
Jodpropyl	C_3H_7J	170	20°	1,50508	1,7427	28,94	do.
Chlorpropyl	C_3H_7Cl	78,5	20°	1,38856	0,8898	20,87	do. [9])
Brom-i-propyl	$(CH_3)_2 \cdot CHBr$	123	20°	1,42508	1,3097	24,02	do. [10])
Jod-i-propyl	$(CH_3)_2CHJ$	170	20°	1,49969	1,7033	29,34	do.
Äthylendichlorid . . .	$(CH_2)_2 \cdot Cl_2$	99	17°	1,4466	1,2604	20,97	Jahn u. Möller [61])
Äthylendibromid . . .	$(CH_2)_2 \cdot Br_2$	188	13,5°	1,5421	2,1940	27,05	do.
Vinylbromid	$CH_2:CHBr$	107	4°	1,44622	1,5656	18,23	Carrara [18])
Azetylendibromid . . .	$CHBr:CHBr$	186	0°	1,55562	2,2708	26,29	Weegmann [122])
Tribromidäthylen . . .	$CHBr:CBr_2$	265	0°	1,61055	2,7328	33,63	do.
Fluorbenzol	C_6H_5F	96	22,8°	1,4646	1,0207	26,00	J. H. u. G. Gladstone [51])
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	112,5	22,5°	1,5232	1,1047	31,09	do.
Brombenzol	C_6H_5Br	157	23,5°	1,5577	1,4928	33,86	do.
Jodbenzol	C_6H_5J	204	22,2°	1,6197	1,8300	39,13	do.
Äthylalkohol	C_2H_5OH	46	20°	1,3610	0,7902	12,87	Jahn
Äthylmerkaptan	C_2H_5SH	62	20°	1,43055	0,8931	17,95	Nasini [83])
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	74	17,1°	1,35424	0,7183	22,41	Brühl [14])
Äthylsulfid	$(C_2H_5)_2S$	90	20°	1,44233	0,83676	28,48	Nasini
Phenyläther	$(C_6H_5)_2O$	170	24°	1,5826	1,0744	52,83	Gladstone [46])
Phenylsulfid	$(C_6H_5)_2S$	186	8°	1,6398	1,126	59,46	Gladstone

Ein Blick über alle berechneten Differenzen ermutigt kaum zu weiteren Berechnungen. Nur bei den Halogenen scheinen einigermaßen konstante Differenzen aufzutreten, aber selbst hier sind diese Differenzen nicht die für die Elemente selbst geltenden. Es ist daher sicher, daß die Molekularrefraktion bei den anorganischen Verbindungen nicht ohne weiteres aus den Atomrefraktionen der Elemente zusammengesetzt ist. Dasselbe gilt auch schließlich für die organischen Verbindungen und es sind deswegen andere Zahlen — die sogenannten Refraktionsäquivalente, schlechtwegs auch manchmal als Atomrefraktionen bezeichnet — eingeführt worden. Aber auch diese Zahlen sind nicht konstant, sondern sie zeigen stark konstitutive Einflüsse. So gibt es z. B. nicht weniger als 16(!) Werte für Stickstoff, die zwischen 2,271 und 4,89 liegen und je nach der Klasse, zu welcher die betreffende Verbindung gehört, zur Berechnung verwendet werden. Es ist auch sicher, daß man nicht zögern würde, andere Werte einzuführen, wenn diese nicht ausreichen sollten. Wir wollen nun versuchen, aus den flüssigen Verbindungen die Refraktionsäquivalente zu berechnen. Dabei benutzen wir als Grundlage die aus den organischen Verbindungen abgeleiteten und jetzt allgemein angenommenen Werte. Diese sind wie folgt:

Wasserstoff . . . $RE._D = 1{,}051$
Chlor . . . . . $RE._D = 5{,}998$
Brom . . . . . $RE._D = 8{,}927$
Jod . . . . . . $RE._D = 14{,}12$
Kohlenstoff . . . $RE._D = 2{,}592$
Kohlenstoff einfach an Kohlenstoff gebunden $RE._D = 2{,}501$

Hydroxylsauerstoff $O <^{H}$ $RE._D = 1{,}521$
Äthersauerstoff $O <$ $RE._D = 1{,}683$
Doppelt gebundener Sauerstoff $O = RE._D = 2{,}287$.

Vor allem fällt auf, mit welcher überflüssigen Genauigkeit die Werte angegeben werden, denn es ist öfters die Molekularrefraktion einer Verbindung nicht mehr in der ersten Dezimalstelle eine Konstante. So z. B. ist nach den oben mitgeteilten Messungen Flatows für Schwefelkohlenstoff bei -10^0 MR. $= 21{,}24$, bei 0^0 MR. $= 21{,}28$, bei $+20^0$ MR. $= 21{,}34$, bei $+40^0$ MR. $= 21{,}39$. Auch ist die Übereinstimmung der von verschiedenen Forschern beobachteten Werte auch nicht immer eine solche, daß die Angabe der RE. auf drei Stellen einen Sinn haben könnte. Folgende Beispiele dürften genügen, um einen Begriff von der zu erwartenden Übereinstimmung zu geben.

Azeton nach Korten ist bei 0^0 $n_D = 1{,}3699$
MG. $= 58{,}05$ und $d = 0{,}81676$, woraus MR. $= 16{,}08$
„ Prytz ist bei $13{,}4^0$ $n_D = 1{,}3634$
und $d = 0{,}8013$, woraus MR. $= 16{,}13$

	nach Brühl ist bei 19,9° $n_D = 1,36209$ und $d = 0,8005$, woraus MR. = 16,08
Anilin MG. = 93,07	nach Weegmann ist bei 0° $n_D = 1,59668$ und $d = 1,03852$, woraus MR. = 30,55
	„ Perkin ist bei 11,2° $n_D = 1,59073$ und $d = 1,02792$, woraus MR. = 30,59
Brombenzol MG. = 157	nach Perkin ist bei 4,2° $n_D = 1,56796$ und $d = 1,5100$, woraus MR. = 34,00
	„ Jahn u. Möller ist bei 13,2° $n_D = 1,5635$ und $d = 1,5084$, woraus MR. = 33,82
	„ J. H. u. G. Gladstone ist bei 23,5° $n_D = 1,5577$ und $d = 1,4928$, woraus MR. = 33,89
Thiophen MG. = 84,1	nach Brühl ist bei 18,5° $n_D = 1,52989$ und $d = 1,0664$, woraus MR. = 24,35
	„ Knops ist bei 20° $n_D = 1,52853$ und $d = 1,0643$, woraus MR. = 24,32
	„ Nasini u. Scala ist bei 25,1° $n_D = 1,52684$ und $d = 1,0593$, woraus MR. = 24,40
Pyrrol MG. = 67,05	nach Nasini u. Carrara ist bei 21° $n_C = 1,50468$ und $d = 0,9669$, woraus MR. = 20,54
	„ Brühl ist bei 19,7° $n_C = 1,49914$ und $d = 0,9484$, woraus MR. = 20,75.

Wenn man nun bedenkt, daß eine große Zahl der organischen Verbindungen nur von einem Forscher bei einer Temperatur untersucht worden sind, so wird man wohl geneigt sein, anzunehmen, daß den Refraktionsäquivalenten doch nicht die kolossale Bedeutung zukommt, welche ihnen die Chemiker beilegen wollen.

Vergleichen wir die Refraktionsäquivalente mit den Atomrefraktionen, so haben wir:

	RE.	Atomrefraktion	
		gasförmig	flüssig
Wasserstoff	1,051	1,025	1,12
Chlor. . .	5,998	5,74	6,0
Brom. . .	8,927	8,4	9,0

	RE.	Atomrefraktion		
		gasförmig	flüssig	fest
Jod . . .	14,12	ca. 15	12,5	12,5
Sauerstoff .	1,521—2,287	2,02	2,03	—
Kohlenstoff	2,501—2,592	—	—	2,11

Mit Ausnahme des Jods ist die Übereinstimmung zwischen AR.fl. und RE. bei den einwertigen Elementen recht gut, bei den mehrwertigen dagegen nicht.

Wir wollen zunächst diese Refraktionsäquivalente an einigen flüssigen Verbindungen prüfen und dann die Refraktionsäquivalente einiger anderer Elemente zu berechnen versuchen.

c) Prüfung der bekannten Refraktionsäquivalente.

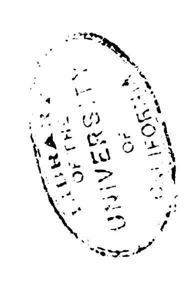
Substanz	MR.beob.	MR.ber.	aus	MR.ber. —MR.beob.
HCl	6,84	7,049	$1{,}051 + 5{,}998$	$+0{,}209$
HBr	10,0	9,978	$1{,}051 + 8{,}927$	$-0{,}022$
HJ	15,6	15,171	$1{,}051 + 14{,}12$	$-0{,}429$
H_2O	3,71	3,623	$(2 \times 1{,}051) + 1{,}521$	$-0{,}087$
CO_2	6,3	7,166	$2{,}592 + (2 \times 2{,}287)$	$+0{,}866$
CCl_4	26,5	26,584	$2{,}592 + (4 \times 5{,}998)$	$+0{,}084$
$CHCl_3$	21,50	21,637	$2{,}592 + 1{,}051 + (3 \times 5{,}998)$	$+0{,}137$
$CHBr_3$	30,24	30,424	$2{,}592 + 1{,}051 + (3 \times 8{,}927)$	$+0{,}184$
C_2H_5Br	18,95	19,184	$(2 \times 2{,}501) + (5 \times 1{,}051) + 8{,}927$	$+0{,}234$
C_2H_5J	24,17	24,377	$(2 \times 2{,}501) + (5 \times 1{,}051) + 14{,}12$	$+0{,}207$
C_3H_7Br	23,70	23,787	$(3 \times 2{,}501) + (7 \times 1{,}051) + 8{,}927$	$+0{,}087$
C_2H_5OH	12,87	12,829	$(2 \times 2{,}501) + (6 \times 1{,}051) + 1{,}521$	$-0{,}041$
$(C_2H_5)_2O$	22,41	22,197	$(4 \times 2{,}501) + (10 \times 1{,}051) + 1{,}683$	$-0{,}213$

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß nicht unbedeutende Diskrepanzen vorkommen, selbst bei den organischen Verbindungen. Wir können auch die Prüfung auf eine andere Weise unternehmen, und zwar wollen wir die Refraktionsäquivalente der Halogene aus den Molekularrefraktionen der Halogenbenzolverbindungen berechnen. Für Benzol selbst ist nach Brühl[15]) $n_D = 1{,}50042$ bei $21{,}6^0$, $d = 0{,}8788$. Mit MG. $= 78{,}3$ folgt dann MR. $= 26{,}20$. Ziehen wir hiervon 1,05 ab, so bleibt für den Phenylrest der Betrag 25,15 übrig. Aus den Halogenbenzolen folgt somit:

$$C_6H_5Cl - C_6H_5 = 31{,}09 - 25{,}15 = 5{,}94 \text{ gegen RE.}_{\text{Chlor}} = 5{,}998$$
$$C_6H_5Br - C_6H_5 = 33{,}86 - 25{,}15 = 8{,}71 \quad \text{„} \quad \text{RE.}_{\text{Brom}} = 8{,}927$$
$$C_6H_5J - C_6H_5 = 39{,}13 - 25{,}15 = 13{,}98 \quad \text{„} \quad \text{RE.}_{\text{Jod}} = 14{,}12.$$

Es sei noch besonders auf die Abhandlung von Eijkman[37]), wo sich eine Anzahl interessanter Berechnungen auf organischem Gebiet vorfinden, verwiesen.

d) Ermittelung einzelner Refraktionsäquivalente. Fluor. Aus Fluorbenzol ergibt sich für Fluor der Wert $26 - 25{,}05 = 0{,}95$. Für den Elementarzustand hatten wir oben den Wert 1,45 abgeleitet.



Eine Anzahl fluorhaltiger Verbindungen hat Swarts [100]) untersucht, wobei sich für dieses Element höchst schwankende Werte ergeben haben. Da dieses Element wegen der Kleinheit seines Refraktionsäquivalents ein besonderes Interesse hat, wollen wir das Zahlenmaterial von Swarts hier anführen:

Gesättigte Verbindungen.

Formel	t	n_D	d	MG.	MR.	RE. für F
$CHBr_2 \cdot CHBrF$	17,9°	1,56383	2,67369	284,31	34,580	1,185
$CBr_3 \cdot CHBrF$	16,2°	1,59707	2,93866	363,08	42,190	0,997
$CHBr_2 \cdot CHF_2$	20°	1,46223	2,31204	223,58	25,599	0,972 × 2
$CHBr_2F$	17,5°	1,47333	2,43032	191,57	22,126	0,942
$CHBrF \cdot CBr_2F$	17,5°	1,50787	2,60772	302,37	34,557	1,103 × 2
$CH_2F \cdot COOCH_3$	18°	1,36987	1,16663	91,9	17,829	1,130
CCl_3F	16°	1,3856	1,4944	137,11	21,598	1,249
$CCl_2F \cdot COOC_2H_5$	17°	1,4073	1,330	172	32,247	1,212
$CHCl \cdot BrF$	16°	1,42209	1,92929	147,17	19,256	0,95
					im Mittel =	**1,082**

Ungesättigte Verbindungen.

Formel	t	n_D	d	MG.	MR.	RE. für F
$CBr_2 = CBrF$	20°	1,54821	2,6659	282,41	33,643	0,67
$CHBr = CHF$	16,4°	1,41765	1,6939	124,73	18,400	0,883
$CHF = CBr_2$	17,5°	1,49533	2,29082	203,54	25,855	0,660
C_6H_5F	20°	1,46773	1,0	95,88	25,926	0,683
$C_6H_4F \cdot CH_3$	18°	1,47024	0,99613	109,85	30,807	0,833
$CHF = CFBr$	0°	1,38461	1,8434	142,83	18,141	0,835
$CBrF = CBrF$	19°	1,45345	2,31212	221,6	25,923	0,87 × 2
					im Mittel =	**0,775**

Swarts zieht aus diesen Zahlen den Schluß, daß Fluor in den ungesättigten Verbindungen einen anderen Wert besitzt als in den gesättigten Verbindungen, obgleich für Br und Cl sich solche Differenzen nicht ergeben hatten. Er fand für

Cl aus gesätt. Verb. RE. = 5,9028, aus ungesätt. Verb. RE. = 6,001
Br „ „ „ RE. = 8,762, „ „ „ RE. = 8,759.

Jedenfalls ist das Refraktionsäquivalent des Fluors sehr gering. In seinen neueren Abhandlungen [101]) findet Swarts etwas andere Werte.

Das Refraktionsäquivalent des Schwefels ist ebenfalls eine sehr schwankende Größe, auch läßt sich keine Beziehung zwischen dem Refraktionsäquivalent und der Valenz herausgreifen. Nasini [83, 84]) und

Schwefel.

Formel	MR.	in Abzug zu bringen		RE. für S
H_2S	8,65	$2 \times 1,05$	$= 2,1$	6,55
CS_2	21,3	2,593	$= 2,6$	9,35
SO_2	10,14	$2 \times 2,287$	$= 4,57$	5,57
SO_3	10,2	$3 \times 2,287$	$= 6,86$	3,34
S_2Cl_2	29,4	$2 \times 6,0$	$= 12,0$	8,7
SCl_2	20,75	$2 \times 6,0$	$= 12,0$	8,75
$SOCl_2$	22,1	$2,287 + (2 \times 6,0)$	$= 14,29$	7,81
SO_2Cl_2	21,45	$(2 \times 2,287) + (2 \times 6,0)$	$= 16,57$	4,88
SO_3HCl	17,3	$(2 \times 2,287) + 1,521 + 1,05 + 6,0$	$= 13,14$	4,16
$CSCl_2$	23,6	$2,593 + (2 \times 6,0)$	$= 14,59$	9,01
$CCl_3 \cdot SCl$	34,2	$2,593 + (4 \times 6,0)$	$= 26,59$	7,61
C_2H_5SH	17,95	$(2 \times 2,501) + (6 \times 1,05)$	$= 11,3$	6,65
$(C_2H_5)_2S$	28,48	$2[(2 \times 2,501) + (5 \times 1,05)]$	$= 20,5$	7,98
$(C_6H_5)_2S$	59,46	$2 \times 25,15$	$= 50,5$	9,16

Nasini u. Scala[86]) haben noch eine Reihe organischer Schwefelverbindungen untersucht, aber auch hier waren die Zahlen sehr unregelmäßig. Es sei auf die Originalabhandlungen verwiesen. Eine interessante Serie hat Wiedemann[111]) untersucht, dessen Resultate wir noch verwerten wollen. Die Resultate sind wie folgt:

	d	n_D	MG.	MR.
1. $CO<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	0,975	1,3858	118	28,42
2. $CO<^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,0285	1,4515	134	35,2
3. $CO<^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,085	1,537	150	42,2
4. $CS<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$	1,0325	1,4601	134	35,5
5. $CS<^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,085	1,5370	150	43,1
6. $CS<^{SC_2H_5}_{SC_2H_5}$	1,152	1,6210	166	50,6

Hieraus ergeben sich folgende Differenzen für $S - O$:

$4 - 1 = 35,5 - 28,42 = 7,08$ $\quad$ $5 - 4 = 43,1 - 35,5 = 7,6$

$5 - 2 = 43,1 - 35,2 = 7,9$ $\quad$ $3 - 2 = 42,2 - 35,2 = 7,0$

$6 - 3 = 50,6 - 42,2 = 8,4$ $\quad$ $6 - 5 = 50,6 - 43,1 = 7,5$

$2 - 1 = 35,2 - 28,42 = 6,78$

Die Differenz ist also nirgends konstant.

Für gasförmigen Schwefel hatten wir oben den Wert AR. = 8,1 und für flüssigen Schwefel den Wert AR. = 8,4 abgeleitet.

Selen. Beim Selen sind die Schwankungen nicht so groß als beim Schwefel. Es sind freilich bis jetzt nur unter sich ziemlich ähnliche Verbindungen untersucht worden. Zoppellari[118]) untersuchte das Diäthylselenid sowie das Selenoxen, und in letzter Zeit hat Tschugajeff[102]) eine Anzahl Selenomerkaptane und organischer Selenide untersucht. Ohne das Zahlenmaterial ausführlich anzugeben, wollen wir hier nur die für das Refraktionsäquivalent des Selens berechneten Werte anführen:

Formel	RE. für *Se*	Formel	RE. für *Se*
$Se(C_2H_5)_2$ . . .	10,94	$CH_3\,Se\,C_2H_5$.	10,85
$Se(C_2H_5)_2$ . . .	11,82	$n\,C_3H_7\,Se\,CH_3$.	10,81
$Se\,C_6H_8$ . . .	11,18	$n\,C_4H_9\,Se\,CH_3$.	10,90
$C_2H_5\,Se\,H$ . . .	10,81	$n\,C_3H_7\,Se\,C_3H_7$.	11,0
$n\,C_3H_7\,Se\,H$ . .	10,77	$C_3H_7\,Se\cdot Se\,C_3H_7$	11,33
$n\,C_4H_9\,Se\,H$ . .	10,75	im Mittel	11,01

Der Mittelwert — 11,01 — liegt der für gasförmiges Selen abgeleiteten Atomrefraktion — 11,6 — ziemlich nahe.

Tellur. Im flüssigen Zustand ist von Pellini u. Menin[88]) das Diphenyltellurid untersucht worden. Die Versuchsresultate haben wir schon oben angeführt. Wir haben

	MR. $Te(C_6H_5)_2$	$-\,2\,C_6H_5$	= RE. für *Te*
I	68,3	− 50,3	= 18,0
II	67,9	− 50,3	= 17,6,

was auch der Atomrefraktion des gasförmigen Tellurs — 18,5 — nahe liegt.

Phosphor. Die Untersuchung der Phosphorverbindungen verdanken wir größtenteils Zecchini[114]). In nachstehender Tabelle sind

	MR.	in Abzug zu bringen		RE. für *P*
PH_3	10,8	$3\times 1,05$	= 3,15	7,65
$P(C_2H_5)_3$	40,4	$3\,[(2\times 2,5)+(5\times 1,05)]$	= 30,75	9,65
PCl_3	26,2	3×6	= 18	8,2
PBr_3	36,4	$3\times 8,93$	= 26,79	9,61
$POCl_3$	25,3	$2,287+(3\times 6,0)$	= 20,29	5,01
$PSCl_3$	33,5	ca. $8+3\times 6,0$	= 26	7,5
P_4O_6	35,7	$(4\times 2,287)+(2\times 1,683)$	= 12,57	5,78
$PO(OC_2H_5)_3$	41,81	$(2,287+3\,(1,683+10,25)$	= 38,09	3,72
$P(OC_2H_5)_3$	38,26	$3\,(1,683+10,25)$	= 35,8	3,46
$C_6H_5\cdot PCl_2$	46,18	$25,15+(2\times 6)$	= 37,15	9,03
$C_2H_5\,PCl_2O$	31,91	$10,25+(2\times 6)+2,287$	= 24,54	7,37

die Molekularrefraktionen einiger flüssiger Phosphorverbindungen nebst den daraus berechneten Werten für das Refraktionsäquivalent des Phosphors angegeben.

Auch diese Werte lassen sich nicht in Gruppen ordnen. Für Phosphor ist AR.gasf. = 8,9 und AR.fl. = 9,2, Werte, die in den Verbindungen kaum erreicht werden.

Arsen. Im gasförmigen Arsen ist AR. = 11,5. Aus den Verbindungen berechnet sich RE. wie folgt:

$As(C_2H_5)_3 - 3\,C_2H_5$ = RE. für As ‖ $AsCl_3 - 3\,Cl$ = RE. für As
39,1 — 30,75 = 8,35 ‖ 28,5 — 18 = 10,5.

Antimon. $SbCl_5 - 5\,Cl$ = RE. für Sb
43 — 30 = 13.

Bor. $BCl_3 - 3\,Cl$ = RE. für B | $BBr_3 - 3\,Br$ = RE. für B
21,0 — 18 = 3,0 | 29,9 — 26,8 = 3,1.

Aus den organischen Verbindungen berechnete Ghira[43]) folgende Werte:

Aus Triäthylborat RE. für B = 3,24, aus Tri-i-amylborat RE. für B = 3,12
„ Tri-i-butylborat „ = 3,37, „ Triallylborat „ = 2,73.

Silicium. In folgender Tabelle geben wir die von Abati[1]) für die α-Linie des Wasserstoffs berechneten Refraktionsäquivalente wieder. Da sie ganz unregelmäßig sind, so schien es nicht notwendig, sie auf die D-Linie umzurechnen.

Aus $SiCl_4$	RE. für Si_α	= 4,47	Aus $Si(OCH_3)_4$	RE. für Si_α	= 4,37
„ $SiBr_4$	„	= 4,68	„ $Si(OC_2H_5)_4$	„	= 4,75
„ $Si(C_2H_5)_4$	„	= 7,27	„ $Si(OC_3H_7)_4$	„	= 4,61
„ „	„	= 7.13	„ $Si_2O(OC_3H_7)_6$	„	= 3.44.

Titan. $TiCl_4 - 4\,Cl$ = RE. für Ti
38,0 — 24 = 14.

Zinn. $SnCl_4 - 4\,Cl$ = RE. für Sn
35,3 — 24 = 11.3

$Sn(CH_3)_4 - 4\,CH_3$ = RE. für Sn | $Sn(C_2H_5)_4 - 4(C_2H_5)$ = RE. für Sn
42.2 — 22,6 = 19,6 | 55,1 — 41,0 = 14,1.

Blei. $Pb(C_2H_5)_4 - 4\,C_2H_5$ = RE. für Pb
58,9 — 41,0 = 17,9.

Zink.

$Zn(CH_3)_2 - 2\,CH_3$ = RE. für Zn | $Zn(C_2H_5)_2 - 2\,C_2H_5$ = RE. für Zn
19.52 — 11.3 = 8.22 | 29.6 — 20,5 = 9.1.

Für gasförmiges Zink ist AR. = 15,3.

Quecksilber.

$Hg(CH_3)_2 - 2\,CH_3$ = RE. für Hg	$Hg(C_2H_5)_2 - 2\,C_2H_5$ = RE. für Hg
24,3 — 11,3 = 13,0	33,4 — 20,5 = 12,9.

Für gasförmiges Quecksilber ist AR. = 13,8.

Aus den mitgeteilten Zahlen geht deutlich hervor, daß das Refraktionsäquivalent keine Konstante ist, sondern je nach der Verbindung einen anderen Wert annimmt. Vor allem ist aber das vorliegende Beobachtungsmaterial recht spärlich und dann liegen über den Verlauf der Refraktionskonstante oder des spezifischen Brechungsvermögens bei verschiedenen Temperaturen keine Beobachtungen vor. Man hat überall stillschweigend angenommen, daß der Bruch $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ konstant bleibt, ohne dies auch nur im geringsten Grade zu beweisen. Unter diesen Umständen kann man den aus flüssigen Verbindungen berechneten Refraktionsäquivalenten kein großes Vertrauen beimessen. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß der mit anderen Elementen verbundene Kohlenstoff, der Alkyle z. B., einen anderen Einfluß auf die Lichtbrechung ausübt, als wenn er mit Kohlenstoff verbunden ist, und dasselbe gilt für den doppelt gebundenen Sauerstoff.

Den Stickstoff haben wir gar nicht in Betracht gezogen, da die Organiker sich hiermit schon eingehend beschäftigt und, wie oben erwähnt, sechzehn verschiedene Werte für sein Refraktionsäquivalent abgeleitet haben. Es sei daher auf das zitierte Buch von Smiles, wo sich eine Zusammenstellung der betreffenden Literatur befindet, für das Nähere verwiesen.

Wir wollen noch kurz die aus Lösungen und für den festen Zustand abgeleiteten Refraktionsäquivalente besprechen.

e) Lösungen. Mit der Bestimmung von Refraktionsäquivalenten in Lösung haben sich hauptsächlich beschäftigt Gladstone[46, 49]), Le Blanc[71]), Bender[121]), Kannonikoff[65]), Hauke[55]) und Bromer[8]). Außerdem mit speziellen Verbindungen J. H. Gladstone u. G. Gladstone[51]) (Fluor), Pellini u. Menin[88]) (Tellur), Zoppellari[118]) (Selen), Ghira[44]) (Quecksilber, Antimon, Blei und Zinn), Zecchini[114]) (Phosphor). Wie zu erwarten war, zeigen sich auch hier, besonders bei den mehrwertigen Elementen, große Unregelmäßigkeiten. Je nach der Verbindung, in welcher das Element auftritt, kommen verschiedene Werte für das Refraktionsäquivalent heraus. Es sei dies an einigen Beispielen erläutert.

Selenverbindungen nach Zoppellari.

Aus der wäßrigen Lösung von H_2SeO_3 berechnet sich für
Se RE.$_D$ = 9,12 — 9,19

„ „ „ „ „ H_2SeO_4 berechnet sich für
Se RE.$_D$ = 9,00 — 9,22

„ „ „ „ „ $KCNSe$ berechnet sich für
Se RE.$_D$ = 15,04 — 15,50.

Phosphorverbindungen nach Zecchini.

Aus der Lösung von $(C_2H_5)_4PJ$ in Wasser berechnet sich für
Phosphor RE. = 10,29

„ „ „ „ PCl_5 in CS_2 berechnet sich für
Phosphor RE. = 8,81

„ „ „ „ PJ_2 in CS_2 berechnet sich für
Phosphor RE. = 9,92

„ „ „ „ $P(C_6H_5)_3$ in Benzol berechnet sich für
Phosphor RE. = 8,79.

Außerdem untersuchte Zecchini noch eine Reihe phosphorsaurer Salze in wäßrigen Lösungen. Die für die verschiedenen Verbindungen berechneten Molekularrefraktionen waren für die D-Linie wie folgt:

a) NaH_2PO_4 MR. = 15,19 e) $Na_4P_2O_7$ MR. = 32,43
b) Na_2HPO_4 MR. = 16,53 f) Na_2HPO_3 MR. = 14,66
c) Na_3PO_4 MR. = 17,44 g) NaH_2PO_2 MR. = 13,19.
d) $NaPO_3$ MR. = 11,70

Für die Säuren fand Zecchini folgende Werte, die auch aus den Brechungsexponenten der wäßrigen Lösungen berechnet wurden:

H_3PO_4 MR. = 14,25, HPO_3 MR. = 10,74, H_3PO_3 MR. = 13,15,
$H_4P_2O_7$ MR. = 27,92.

Zecchini prüft diese Zahlen folgendermaßen, indem er die Formeln für die Verbindungen umändert:

$2NaH_2PO_4 = Na_2O \cdot 2H_2O P_2O_5$ MR. = 30,38 a
$2Na_2HPO_4 = 2Na_2O \cdot H_2O P_2O_5$ MR. = 33,06 b
$2Na_3PO_4 = 3Na_2O \cdot P_2O_5$ MR. = 34,88 c
$2NaPO_3 = Na_2O \cdot P_2O_5$ MR. = 23,40 d.

Aus c und d folgt $Na_2O = 5{,}74$ und $P_2O_5 = 17{,}66$. Diese Werte in a eingesetzt, geben für H_2O den Wert 3,49.

Mit diesen Werten würde sich für b berechnen 11,48 + 3,49 + 17,66 = 32,63 gegen 33,06. Für die Verbindung e würde sich berechnen

$$Na_4P_2O_7 = 2Na_2O \cdot P_2O_5 = 2 \times 5{,}74 + 17{,}66 = 29{,}14$$

gegen 32,43. Ähnliche Berechnungen lassen sich für die Säuren aus-

führen. Aus H_3PO_4 und HPO_3 folgt $P_2O_5 = 17,91$ und $H_2O = 3,53$ und aus diesen Zahlen für $H_4P_2O_7$ der Wert 24,97 gegen 27,92.

Auch hier treten demnach die konstitutiven Einflüsse deutlich hervor. Jedenfalls hat der fünfwertige Phosphor ein viel kleineres Refraktionsäquivalent als der dreiwertige. Denn wir berechneten oben für P_4O_6 MR. = 35,7, woraus für P_2O_3 MR. = 17,85 gegen 17,66 bzw. 17,91 für P_2O_5.

Tellurverbindungen nach Pellini u. Menin.

Aus der Lösung von $TeCl_4$ in Benzol berechnet sich für
Tellur $RE_\alpha = 14,84$, 15,72

" " " " $TeBr_4$ " Äther berechnet sich für
Tellur $RE_\alpha = 16,61$, 16,71

" " " " K_2TeO_3 " Wasser berechnet sich für
Tellur $RE_\alpha = 16,98$, 17,51

" " " " H_2TeO_4 " Wasser berechnet sich für
Tellur $RE_\alpha = 13,81$, 14,35.

Antimon-, Blei-, Zinn- und Quecksilberverbindungen nach Ghira.

Aus der Lösung von $Hg(C_6H_5)_2$ in Benzol berechnet sich für
Quecksilber $RE_\alpha = 13,35$

" " " " $Hg(NO_2)_2$ in Wasser berechnet sich für
Quecksilber $RE_\alpha = 11,66$

" " " " $SbCl_5$ in Benzol berechnet sich für
Antimon $RE_\alpha = 13,01$, 14,18

" " " " $Sb(C_6H_5)_3$ in Benzol berechnet sich für
Antimon $RE_\alpha = 17,70$

" " " " $Sb(C_6H_5)_3Cl_2$ in Benzol berechnet sich für
Antimon $RE_\alpha = 13,74$, 15,34, 16,18

" " " " $Pb(C_2H_3O_2)_2$ in Wasser berechnet sich für
Blei $RE_\alpha = 12,89$

" " " " $SnCl_2$ in Wasser berechnet sich für
Zinn $RE_\alpha = 15,70$.

Man vergleiche diese Werte mit den aus den flüssigen Verbindungen berechneten. Sie wurden alle mittels der Lorenz-Lorentzschen Formel ermittelt.

Da nun die aus Lösungen berechneten Refraktionsäquivalente so großen Schwankungen unterworfen sind und da die von den verschiedenen Beobachtern gewonnenen Werte, wegen der angewandten Lichtart und Formel, nicht ohne weiteres untereinander vergleichbar sind, so scheint es keinen Wert zu haben, die Resultate anzuführen, und

es sei deshalb für das Nähere auf die Originalabhandlungen verwiesen. Ferner dürfte die sehr mühsame Arbeit, alle Zahlen auf eine einheitliche Basis umzurechnen, den dazu notwendigen Zeitaufwand kaum rechtfertigen. Wir hatten schon oben gesehen, daß die Konzentration von bedeutendem Einfluß ist. Noch einige Beispiele aus den Abhandlungen von Hauke und Bromer dürften dies noch deutlicher zum Vorschein kommen lassen.

Nach Hauke.

Substanz	Fe_2Cl_6		$H_2PtCl_6 + 6H_2O$		$Cu(NO_3)_2$		$Sr(NO_3)_2$		K_2CrO_4	
Konz. %	13,69	7,83	18,00	4,50	28,59	14,12	30,61	2,85	18,41	12,79
MR.ber.	54,86	57,08	75,47	72,46	20,28	21,32	23,76	22,99	29,88	30,87

Nach Bromer.

Substanz	$Cr_2(SO_4)_3$		Fe_2Br_6		$CoCl_2 \cdot 6H_2O$		$Hg(CN)_2$		$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	
Konz. %	1,112	0,114	8,016	1,56	5,784	0,082	8,466	2,593	12,984	2,853
MR.ber.	53,38	60,92	81,07	76,11	17,94	16.20	21,10	18,98	34,65	37,58

Trotz dieser großen Diskrepanzen hat man sich in vielen Fällen doch damit begnügt, nur eine einzige Konzentration zu untersuchen und hat aus dem Brechungsexponenten dieser einzigen Lösung die Molekularrefraktion des gelösten Salzes und schließlich auch die Refraktionsäquivalente zu berechnen versucht. Es ist dies offenbar ein ganz unberechtigtes Verfahren und kann von einem Refraktionsäquivalent im engeren Sinne als einer charakteristischen Konstante nicht die Rede sein.

f) Feste Körper. Pope[89]) hat nach der Gladstone-Daleschen Formel die Molekularrefraktionen einer großen Anzahl kristallinischer Stoffe berechnet und dann aus diesen Zahlen eine Reihe Refraktionsäquivalente abgeleitet, die von den aus wäßrigen Lösungen berechneten nicht allzusehr abweichen. Die aus diesen Refraktionsäquivalenten berechneten Molekularrefraktionen stimmten im allgemeinen mit den tatsächlichen Werten gut überein. Wir wollen darauf verzichten, das Zahlenmaterial anzuführen und nur auf die ausführliche Originalabhandlung verweisen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß gerade für den festen Aggregatzustand Regelmäßigkeiten eher zutage treten dürften, als in dem flüssigen oder gelösten Zustand. Es wäre nicht uninteressant, einen Teil des vorliegenden Zahlenmaterials für organische Körper zu bearbeiten, allerdings fehlen sehr häufig brauchbare Angaben über

die Dichte, was die Zuverlässigkeit der Berechnungen sehr beeinträchtigen würde.

Zusammenfassung.

Aus den angeführten, größtenteils aus der anorganischen Chemie gewählten Beispielen geht hervor, daß die Refraktionsäquivalente durchaus keine Konstanten, sondern von Temperatur und Aggregatzustand stark abhängige Größen sind. Infolgedessen haben die aus Lösungen abgeleiteten Refraktionsäquivalente, besonders in solchen Fällen, wo nur eine Lösung untersucht wurde, eine sehr geringe Bedeutung. Die Unregelmäßigkeiten treten besonders bei den mehrwertigen Elementen hervor, aber es scheint, daß die Valenz nicht der einzige zu berücksichtigende Faktor ist. Auch in solchen Verbindungen, wo das betreffende Element mit derselben Valenz auftritt, zeigen sich sehr deutliche Unregelmäßigkeiten und das Refraktionsäquivalent nimmt von Fall zu Fall einen anderen Wert an. Selbst in dem einfachsten Aggregatzustand — dem gasförmigen Zustand — ist die Molekularrefraktion keine additive Größe. Daß das Refraktionsäquivalent von der Verbindungsart sehr beeinflußt wird, beweist das ungeheure Beobachtungsmaterial, welches auf organischem Gebiet vorliegt. Es ist auch wahrscheinlich, daß der Kohlenstoff einen anderen Einfluß auf die Lichtbrechung ausüben wird, wenn er mit anderen Elementen, wie z. B. *S*, *P*, *Se*, *Pb* usw., als wenn er wieder mit Kohlenstoff verbunden ist. Unter diesen Umständen dürfte es fast hoffnungslos erscheinen, die Refraktionsäquivalente der Elemente zu berechnen. Es ist für die Refraktionsäquivalente, besonders auf organischem Gebiet, viel Propaganda gemacht worden, und wenn sie auch gerade hier gute Dienste, besonders durch das Heranschaffen von sehr genauen Beobachtungswerten, geleistet haben, so scheint man doch allmählich, auch auf diesem organischen Gebiet, zu dem Schluß zu kommen, daß die Sache nicht immer stimmt und daß man sehr vorsichtig vorgehen muß, wenn man aus der beobachteten Molekularrefraktion weitgehende Schlüsse über die Konstitution des Stoffes ziehen will. Es sei z. B. auf folgende neuere Arbeiten aus den zwei letzten Jahren verwiesen:

J. W. Brühl, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 878, 1153 (1907).
A. E. Dixon u. J. Taylor, Journ. Chem. Soc. **93**, 2148 (1908).
J. C. Philip, Journ. Chem. Soc. **93**, 918 (1908).
F. W. Semmler, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 1488, 4474 (1908).
R. Willstätter u. J. Bruce, Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 3979 (1907).
Ida Smedley, Journ. Chem. Soc. **93**, 372 (1908); **95**, 218 (1909).
J. W. Brühl, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 3712 (1908).

Murat, Ann. chim. phys. (VIII) **16**, 108 (1909).
G. Abati u. E. Vergari, Gazz. chim. ital. **39**, II, 142 (1909).

Auch darf man nicht vergessen, daß die von verschiedenen Beobachtern gewonnenen Werte für die Molekularrefraktion öfters in der ersten Dezimalstelle nicht mehr miteinander übereinstimmen und daß in sehr vielen Fällen überhaupt nur eine einzige Beobachtung der Brechungsexponenten vorliegt.

Es ist schon öfters hervorgehoben worden, daß die Diskrepanzen vielleicht auf den Einfluß der Dispersion zurückzuführen seien. Das scheint jedoch nicht der Fall, da die Dielektrizitätskonstanten noch viel weniger Regelmäßigkeiten aufweisen. Auch die theoretische Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst}$, mit welcher ja jetzt immer operiert wird, läßt nicht erkennen, warum bei einer Wellenlänge die Beziehung $MR. = \Sigma AR.$ eher stimmen sollte als bei einer anderen.

Berücksichtigt man alle störenden Faktoren, so wird man wohl zu dem Schluß kommen, daß die Bedeutung dieser Refraktionsäquivalente für die Chemie doch sehr überschätzt worden ist und daß von einem wirklichen Refraktionsäquivalent, dem irgendwelche physikalisch-chemische Bedeutung zukommen könnte, gar nicht die Rede sein kann. Unter diesen Umständen dürfte man, dem Vorschlag des Herausgebers dieses Jahrbuches — Herrn Prof. Stark — zufolge, geneigt sein, die Propaganda, welche für die Refraktionsäquivalente gemacht wurde, als „Viel Lärm um nichts“ zu bezeichnen, denn je mehr auf diesem Gebiet gearbeitet und gerechnet wird, desto verwirrter wird es und desto weniger Aussicht auf allgemeingültige Beziehungen zum Vorschein kommt.

Nachtrag zu Teil 3. § B. a). Nachdem das Manuskript dieses Berichtes bereits eingesandt war, ist eine Abhandlung von C. und M. Cuthbertson (Proc. Roy. Soc. **83**, 151, 1909) erschienen. Diese Forscher haben die Dispersion von Luft, Stickstoff und Sauerstoff von neuem bestimmt und eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und der aus der Mischungsregel berechneten Refraktion der Luft gefunden. Allerdings haben sie etwas andere Werte für die Zusammensetzung der Luft angenommen. Die Zahlen sind wie folgt:

Für N_2, $n = 1{,}0002998$ für $\lambda = 5461$
„ O_2, $n = 1{,}0002717$ „ „
„ Luft, $n = 1{,}0002936$ „ „
Mit $N_2 = 78{,}22$ Proz., $O_2 = 20{,}84$ Proz. und $A = 0{,}94$ Proz.

berechneten sie, unter Anwendung von Burtons Werte für Argon, $n_{Luft} = 1{,}00029378$. Es wäre jedenfalls sehr wünschenswert gewesen, wenn C. und M. Cuthbertson gleichzeitig die Zusammensetzung der von ihren Versuchen verwendeten Luft, bestimmt hätten.

(Eingegangen 7. und 17. November 1909.)

Bericht über die neueren Untersuchungen über ultrarote Emissionsspektren.

Von **W. W. Coblentz.**

Erster Teil.

Einleitung.

Das zwanzigste Jahrhundert fand bei seinem Beginn die Forscher auf dem Gebiete der strahlenden Energie im Streite über die Form der Gleichung, welche die Energieverteilung im Spektrum des schwarzen Körpers darstellt. Zum ersten Male wurden die verschiedenen Spektralformeln einer Prüfung unterworfen. Vierzig Jahre zuvor hatte Kirchhoff den Satz ausgesprochen: „Die Strahlung seitens eines gleichmäßig erwärmten Hohlraumes ist unabhängig von der Beschaffenheit und Gestalt der Körper und ist nur durch die Temperatur bedingt.“ Das bedeutet, daß das Emissionsvermögen J eine Funktion der Wellenlänge und der Temperatur ist. Kirchhoff fügte hinzu: „Es ist eine Aufgabe von hoher Wichtigkeit, diese Funktion zu finden.“ Er erkannte auch, daß „der experimentellen Bestimmung derselben große Schwierigkeiten im Wege stehen“, aber er ließ sich vermutlich niemals träumen, daß nahezu ein halbes Jahrhundert dahingehen sollte, ehe seine Deduktionen gründlich nachgeprüft werden konnten. Diese Verzögerung rührte teilweise von einer mangelnden Würdigung der dabei in Frage kommenden Grundprinzipien sowie der hauptsächlichen Schritte her, die getan werden mußten, um die Versuche auszuführen.

Aber selbst wenn man erkannt haben würde, daß ein gleichmäßig erwärmter Hohlraum und nicht eine strahlende Oberfläche ein wesentliches Erfordernis ist, so würde man doch die Gleichung der spektralen Energieverteilung nicht ohne vorausgegangene Untersuchung einer Menge von Nebenfragen haben prüfen können. Das erste dieser Nebenprobleme war eine Erweiterung der Temperaturskala zur Bestimmung der Wärmeverhältnisse des strahlenden Körpers; nebenher sei bemerkt, daß heutzutage eben diese Strahlungsformeln als eine weitere Ausdehnung der Thermometerskala vorgeschlagen werden. Wenden wir uns der spektroskopischen Seite der Aufgabe zu, so finden wir, daß man weder über die Durchlässigkeit der Atmosphäre für ultrarote Strahlung etwas Genaues wußte, noch über das Reflektionsvermögen der für Kollimatorspiegel geeigneten Metalle, noch schließlich über die Durchlässigkeit und die Dispersion der bei den Untersuchungen über die spektrale Strahlung zu verwendenden Prismen. Alsdann kommen die für die Messung der spektralen Energieverteilung genügend empfindlichen Strahlungsmesser. Von solchen besitzen wir jetzt Bolometer, Radiometer, Radiomikrometer und Thermosäulen; zu Kirchhoffs Zeiten indessen gab es hiervon außer einer ganz schwerfälligen Form der letzteren nichts. Ein Fortschritt in einer Wissenschaft findet seine Anwendung in anderen. Die Verwirklichung eines gleichmäßig erwärmten Hohlraums, des Kirchhoffschen strahlenden Körpers, kam mit der Entwicklung der elektrischen Öfen, und was für Kirchhoff eine schwierige Aufgabe war, ist heutzutage bei der Bestimmung der Funktion, welche die seitens eines solchen strahlenden Körpers emittierte Energie darstellt, von geringerer Bedeutung. Wir finden hier in der Tat eine Menge Vorarbeit, ehe wir das Hauptproblem der spektralen Energiefunktion in Angriff nehmen können. Kirchhoff sah dies alles dunkel voraus; aber ein Rowland und ein Langley mußten kommen, um den Weg zu öffnen, der seither, hauptsächlich dank der emsigen Arbeit deutscher Forscher, gründlich erforscht worden ist.

Wir wollen uns jetzt der Betrachtung der Emissionsfunktion selbst zuwenden. Kirchhoff glaubte, sie würde einfach sein, da sie ja von der „Beschaffenheit und Gestalt des glühenden Hohlraumes" unabhängig ist. Sie erscheint aber keineswegs einfach. Allerdings fand Paschen bei seinen ersten Arbeiten, daß seine Beobachtungen sich einer ziemlich einfachen Funktion (der Wienschen Gleichung) anpaßten; aber das rührte von seiner unvollkommenen Ausrüstung her und besonders von der Deutung, die er der Abweichung seiner Beobachtungen von der Theorie gab; er behauptete nämlich, daß diese Abweichungen auf Versuchs-

fehlern beruhten, und zwar trotz seiner jahrelangen Erfahrung in derartigen Arbeiten. Mit weniger Erfahrung, aber mit besserer Ausrüstung gingen Lummer und Pringsheim daran, eine Funktion aufzustellen, die sich den Beobachtungen an einem Kirchhoffschen Radiator anpaßte. Mit jeder Verbesserung ihres Strahlungskörpers erhielten sie einen höheren Wert für die Gleichung

$$\lambda_m T = A \text{ (konst.)}.$$

Leider brachen sie ihre Arbeit dann ab, so daß wir nicht wissen, welche Ergebnisse sie mit noch anderen Strahlungskörpern erhalten haben könnten. Ihre experimentellen Beobachtungen scheinen ungefähr ebensoviel oberhalb der theoretischen Kurven für die Wiensche Funktion zu liegen, wie die Paschenschen unterhalb der theoretischen Kurven liegen. Dies gibt uns einigen Anhalt dafür, weshalb der Wert für die Konstante A bei den Ergebnissen von Lummer und Pringsheim viel größer ist als bei denen von Paschen. Leider sank die Erörterung über ihre Ergebnisse schließlich auf persönliche Bemerkungen darüber herab, wem der Ruhm gebühre, dies oder jenes getan oder angegeben zu haben, und in den letzten sieben Jahren hat die Frage ganz geruht. In jüngster Zeit[1]) ist der Gegenstand in Amerika von neuem wieder aufgenommen worden, und zwar im Hinblick auf die vorgeschlagene Anwendung auf eine auf die Strahlungsgesetze gegründete Temperaturskala. Zahlenmäßige Ergebnisse sind bisher noch nicht veröffentlicht worden, aber alles spricht dafür, daß nach Anbringung aller wichtigen Korrektionen die Konstante so hoch ist wie nur irgendeiner der früher beobachteten Werte, und daß die Unstimmigkeit zwischen dem Werte für C_2 (= ungefähr 14 600) und dem von Holborn und Valentiner[2]) im sichtbaren Spektrum beobachteten weit niedrigeren Werte (C_2 = 14 200) weitere Untersuchungen erfordert.

Eine Eigentümlichkeit spektraler Energiekurven.

Unter Anwendung der Wienschen Gleichung für die spektrale Energievergleichung läßt sich nachweisen, daß man die Wellenlänge der maximalen Emission auf Grund der beobachteten spektralen Energiekurve ermitteln kann, wenn man zwei Wellenlängen, λ_1 und λ_2, nimmt, die zwei beliebigen Punkten entsprechen, an denen das Emissionsvermögen $E_1 = E_2$ ist. Paschen beobachtete diese Eigenschaft vor

1) Coblentz, Phys. Rev. 28, 446; 29, 553, 1909.
2) Holborn und Valentiner, Ann. d. Phys. (4) 22, 1, 1907.

der Aufstellung der theoretischen Gleichung. Die folgenden Arbeiten von Paschen und von Lummer und Pringsheim gehen über diesen Punkt ohne Erörterung hinweg. Die letztgenannten Forscher sagen, soviel mir bekannt, tatsächlich nicht, wie sie den Punkt der maximalen Emission aus der spektralen Energiekurve erhalten haben.

Gleich zu Beginn meiner Arbeiten über diesen Gegenstand beobachtete ich, daß, wenn man λ_{max} nach der eben genannten Methode ermittelt, der Wert gewöhnlich gleichmäßig abnimmt, und zwar von einem hohen (um mehrere Prozent höheren) Werte, den er annimmt, wenn λ_1 und λ_2 weit auseinander liegen, auf einen ziemlich konstanten Wert, den er annimmt, wenn λ_1 und λ_2 nahe beieinander liegen. In den Metallspektren habe ich deshalb λ_{max} in der Weise ermittelt, daß ich nahe beieinander liegende Werte für λ_1 und λ_2 genommen habe, in der Annahme, daß die Unstimmigkeit auf Versuchsfehlern beruhte. Bei der Durchsicht früherer Arbeiten von Paschen ergab sich, daß seine Daten auf ähnliche Verhältnisse hinweisen. Leider haben Lummer und Pringsheim niemals einen ausführlichen Bericht über ihre Beobachtungen veröffentlicht, und somit ist keine Vergleichung möglich.

Die vollständige Lösung der Planckschen Gleichung ergibt:

$$\lambda_{max} = \frac{(\log \lambda_2 - \log \lambda_1)\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)\log \varepsilon} - \left(\frac{\log\left[\left(e^{\frac{\alpha\lambda_{max}}{\lambda_1}} - 1\right) e^{\frac{\alpha\lambda_{max}}{\lambda_2}}\right] - \log\left[\left(e^{\frac{\alpha\lambda_{max}}{\lambda_2}} - 1\right) e^{\frac{\alpha\lambda_{max}}{\lambda_1}}\right]}{\frac{\alpha(\lambda_2 - \lambda_1)\log \varepsilon}{\lambda_1 \lambda_2}} \right) \quad (1)$$

Das erste Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung ist die gewöhnliche Lösung für λ_{max} nach der Wienschen Gleichung, während das zweite Glied als Korrektionsglied eingeht. Diese Korrektion ist niemals zu vernachlässigen, selbst dann nicht, wenn $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_{max}$ ist (wo die Werte durch Extrapolation in der Weise gefunden worden sind, daß λ_1 nahe bei λ_{max} gewählt wurde). In diesem Falle hat das Korrektionsglied den kleinsten Wert. Dieser kleinste Wert des Korrektionsgliedes für λ_{max} beläuft sich bei einer Temperatur von 465° C auf 3,1 v. H. und nimmt auf 1,2 v. H. bei 1430° C ab.

Hiernach scheint es, daß sich für einen schwarzen Körper $\lambda_{max} T =$ konst. nicht für alle Temperaturen konstant ergeben wird, wie man bisher, vor Anbringung dieses Korrektionsgliedes, beobachtet hat.

Zum Schlusse dieser Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Forschung über den Kirchhoffschen idealen Strahlungskörper möchte ich den Umstand erwähnen, daß wir einige der wichtigsten Methoden

zur Ermittlung der Konstanten und zur graphischen Darstellung der Energiekurven Carl Runge verdanken.

Graue Körper[1]).

In ausgesprochenem Gegensatz gegen den idealen schwarzen Körper Kirchhoffs wollen wir nun den sogenannten „grauen Körper" betrachten, von dem es nicht wahrscheinlich erscheint, daß er für theoretische oder für praktische Arbeiten von großem Nutzen sei.

Wenn ein Körper ein für alle Wellenlängen konstantes Absorptionsvermögen hätte, so würde er ein „vollkommen grauer Körper" sein, und seine Strahlung würde für alle Wellenlängen jener eines „vollkommen schwarzen Körpers" proportional sein. Aber die Einführung einer derartigen Analysis erscheint als eine unnötige Belastung unserer Nomenklatur, denn es ist unwahrscheinlich, daß wir eine Substanz finden werden, welche bei allen Wellenlängen einen genauen Bruchteil der Energie eines „schwarzen Körpers" aussendet. Ein konkretes Beispiel für einen „grauen Körper" und für „graue Strahlung" würde die Strahlung seitens eines gleichförmig erwärmten Hohlraumes („schwarzen Körpers") nach Durchgang durch einen rotierenden Sektor sein oder nach Durchgang durch eine Substanz (oder nach Reflektion von dieser) — vorausgesetzt, daß es eine solche Substanz geben kann —, die über das ganze Spektrum hin durchweg gleichmäßige Durchlässigkeit oder gleichmäßiges Reflektionsvermögen besäße. In diesem Falle würde jegliche Strahlung gleichmäßig auf einen bestimmten und gleichmäßigen Betrag herabgemindert werden, und zwar für jede einzelne Wellenlänge in dem ganzen Spektrum.

Nach unserer gegenwärtigen Kenntnis über die physikalischen Eigenschaften der Substanzen scheint es sich herausstellen zu sollen, daß alle Substanzen eine selektive Emission in einigen Teilen des Spektrums besitzen. Es erscheint nicht angängig, diese Strahlung in ihre Komponenten zu zerlegen und festzustellen, daß soundso viel auf Selektionsvermögen beruhe und soundso viel „graue Strahlung" sei. Es ist nämlich anzunehmen, daß wir bei jeder beliebigen Temperatur eine unbegrenzte Anzahl „grauer Körper" haben können.

Alle Substanzen haben eine bestimmte Begrenzungsfläche, welche ein charakteristisches Reflektionsvermögen besitzt, im Gegensatz zum

1) Siehe Preston, Theory of Heat, letzte Auflage S. 590, sowie Guillaume, Bull. Soc. Intern. des Electriciens 5 (II), 397, 1905. Nach dem letztgenannten Verfasser war Stefans Auffassung von einem grauen Körper von der heutigen etwas verschieden.

idealen Strahler Kirchhoffs, der kein Reflektionsvermögen besitzt, das heißt alle auf ihn auffallende Strahlung jedweder Wellenlänge vollkommen absorbiert und demzufolge alle Energie aller Wellenlängen vollkommen emittiert. Da Emissionsvermögen, Absorptionsvermögen und Reflektionsvermögen einer Substanz eng miteinander zusammenhängen, so können wir über die Natur ihres Emissionsvermögens (ob „grau“ oder „schwarz“) aus der Kenntnis einer der beiden anderen Eigenschaften einigen Aufschluß erhalten. Wenn wir es mit Substanzen zu tun haben, deren Absorptionsvermögen und Reflektionsvermögen unbekannt sind, so können wir sie mit chemisch verwandten Stoffen vergleichen. Es ist nämlich vollauf bewiesen worden, daß die großen Gruppen chemisch verwandter Substanzen bestimmte charakteristische Eigentümlichkeiten zeigen. Diese Substanzen gehören zwei Arten an: nämlich den Isolatoren oder „transparenten Medien“ oder den elektrischen Leitern. Die transparenten Medien sind charakterisiert durch ein niedriges Reflektionsvermögen von 4 bis 5 v. H., das für gewöhnlich mit zunehmender Wellenlänge abnimmt und sich oft bis weit ins Ultrarot hinein erstreckt. Diese Substanzen haben schmale Banden selektiver Absorption, die mit Gebieten großer Durchlässigkeit abwechseln. Das Reflektionsvermögen ist daselbst nur wenig größer als in dem angrenzenden Gebiet. Jenseits $7\,\mu$ haben sie Gebiete, in denen der Absorptionskoeffizient plötzlich hohe Werte annimmt. Aus Fig. 1, die das Reflektionsvermögen mehrerer Metalle und Isolatoren wiedergibt, wird tatsächlich hervorgehen, daß der Absorptionskoeffizient so hohe Werte annimmt, daß die Substanz metallisch reflektiert. Schöne Beispiele hierfür liefern Quarz, SiO_2, und Karborund, SiC (s. Fig. 1)[1]. Unmittelbar vor diesen Banden mit hohem Reflektionsvermögen (das man als metallische Reflektion bezeichnet) zeigt die Substanz ein abnorm niedriges Reflektionsvermögen, und das ganze Gebiet ist ein solches anormaler Dispersion. Diese Verhältnisse gelten überall im Spektrum, vom Ultraviolett bis zum äußersten Ultrarot, ja sogar für elektrische Wellen. Unter der großen Anzahl bereits untersuchter Stoffe, welche sämtliche großen Gruppen chemisch verwandter Verbindungen umfassen, hat sich bislang erst eine gefunden, welche keine Banden metallischer Reflektion besitzt, nämlich das Silberchlorid; aber selbst bei dieser Substanz vermutet man eine solche Bande im äußersten Ultrarot. Ihre Undurchlässigkeit ist im Gebiete der kürzeren Wellenlängen

1) Der Zweck der Figuren besteht darin, erstmalig die verschiedenen Typen von Emissionsspektren zusammenzustellen.

größer als im Ultrarot, und sie kann daher keine „graue Strahlung“ aussenden. Nach der Theorie und nach unseren experimentell gewonnenen Kenntnissen ist es hochgradig unwahrscheinlich, daß sich unter den Isolatoren ein „grauer Körper“ finden wird. Selbst die verschiedenen Formen des Kohlenstoffes passen sich nicht einem gleichmäßigen Absorptionsvermögen in einem weiten Spektralgebiete an.

Wenden wir uns nun den elektrischen Leitern zu, so finden wir Verhältnisse, die den für die Isolatoren geltenden genau entgegengesetzt sind. In den Metallen ist die Ionisation vollkommener. Der Absorptionskoeffizient („Extinktionskoeffizient“) hat überall im Ultrarot hohe

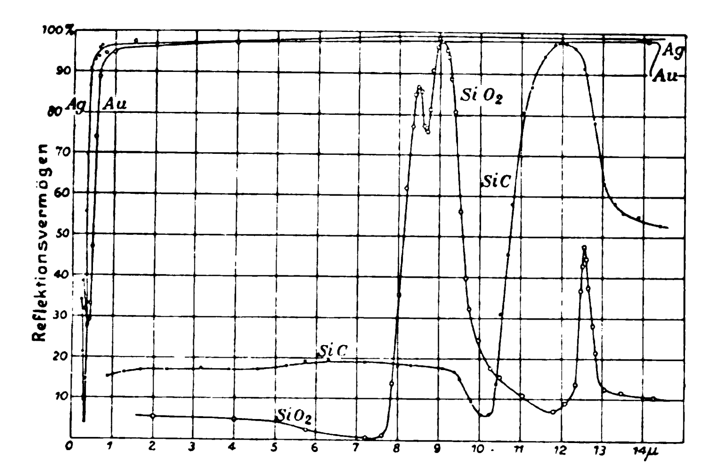


Fig. 1. Reflektionsvermögen von Gold, Silber, Quarz, Karborund.

Werte, und die schmalen Banden metallischer Reflektion, die für die Isolatoren so charakteristisch sind, finden sich zu einer ununterbrochenen Störung erweitert, die sich vom entferntesten Ultrarot bis hinein ins sichtbare Spektrum erstreckt. (Siehe in Fig. 1 das Reflektionsvermögen des Goldes und des Silbers.) Das Gebiet abnorm niedrigen Reflektionsvermögens, beispielsweise das des Quarzes bei 7 μ, ist beim Silber ins Ultraviolett verschoben. Nebenher sei bemerkt, daß Quarz einer der besten Isolatoren ist, während Silber der beste elektrische Leiter ist. Die Beobachtungen zeigen, daß das Reflektionsvermögen der Metalle (ganz im Gegensatz zu dem der Isolatoren) mit der Wellenlänge zunimmt, und daß bei den langen Wärmewellen das Reflektionsvermögen dem elektrischen Leitvermögen proportional ist. Dies hat sich für alle untersuchten Metalle als gültig erwiesen, und

diese Metalle erstrecken sich über den ganzen Bereich des Mendelejeffschen Systems. Angesichts der Tatsache, daß verwandte Gruppen von Elementen und Verbindungen, wie sich ergeben hat, ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen, haben wir daher Grund genug, zu glauben, daß die wenigen noch nicht untersuchten Metalle, wie Wolfram, Tantal, Osmium usw., ähnliche charakteristische Eigenschaften besitzen werden. Es scheint sonach, daß wir mit Sicherheit annehmen dürfen, daß sich ebensowenig unter den elektrischen Leitern wie unter den Isolatoren eine Substanz finden wird, welche den Bedingungen für die Aussendung „grauer Strahlung“ genügte, denn auch hier ist die Absorption (1 — Reflektionsvermögen) nicht über das ganze Spektrum hin gleichmäßig, und der „graue Körper“ wird nicht erreicht. Da wir bei jeder beliebigen Temperatur eine unendliche Anzahl grauer Körper haben können, die sich nur durch die Gesamtmenge ihrer Strahlung voneinander unterscheiden[1]), so stellt die Einführung des „grauen Körpers“ eine Neuerung dar, welche für das Strahlungsproblem kaum von wirklichem Nutzen sein kann. Bei Benutzung anderer Vorstellungen wird aber unverhüllter hervortreten, wie wenig wir von den in Frage kommenden physikalischen Prinzipien wissen. In dieser Hinsicht unterscheidet sich der „graue Körper“ von dem idealen Strahler Kirchhoffs, bei dem das Emissionsvermögen von der Zusammensetzung der Hülle unabhängig ist. Da weiter das Reflektionsvermögen der Metalle im ganzen Infrarot gleichförmig zunimmt (also die Kurve des Reflektionsvermögens keine Einsenkungen aufweist), so können sie in diesem Spektralgebiete keine Banden selektiver Emission haben. Ihre selektive Emission muß im sichtbaren Spektralgebiete auftreten, denn alle bisher untersuchten Metalle haben in diesem Teile des Spektrums ein geringes Reflektionsvermögen. Die farbigen Metalle weisen Banden selektiver Emission auf; beispielsweise erscheint eine geschmolzene Kupferperle in einer Bunsenflamme grünlich, während geschmolzenes Silber von bläulicher Farbe ist. Bei den „weißen Metallen“, beispielsweise beim Platin (zu welcher Klasse anscheinend auch Wolfram und Tantal gehören) hat die selektive Emission die Gestalt einer breiten Bande, die sich über das ganze sichtbare Gebiet erstreckt. Das erhellt aus der Tatsache, daß bei jeder beliebigen Wellenlänge $E = e\ (1 - R)$ ist, wo E das Emissionsvermögen des Metalles, e das eines „schwarzen Körpers“ und R das Reflektionsvermögen des Metalles ist.

1) Hyde u. a., New York Section, Illuminating Engineers' Society, Februar 1909. Electrical World **53**, 439, 1909.

In der Fig. 2 ist *a* die beobachtete spektrale Energiekurve eines „schwarzen Körpers“ bei 1490° C, *b* diejenige eines grauen Körpers, der überall im Spektrum ein gleichmäßiges Reflektionsvermögen von 90 v. H. (somit ein Emissionsvermögen von 10 v. H. jenes des schwarzen

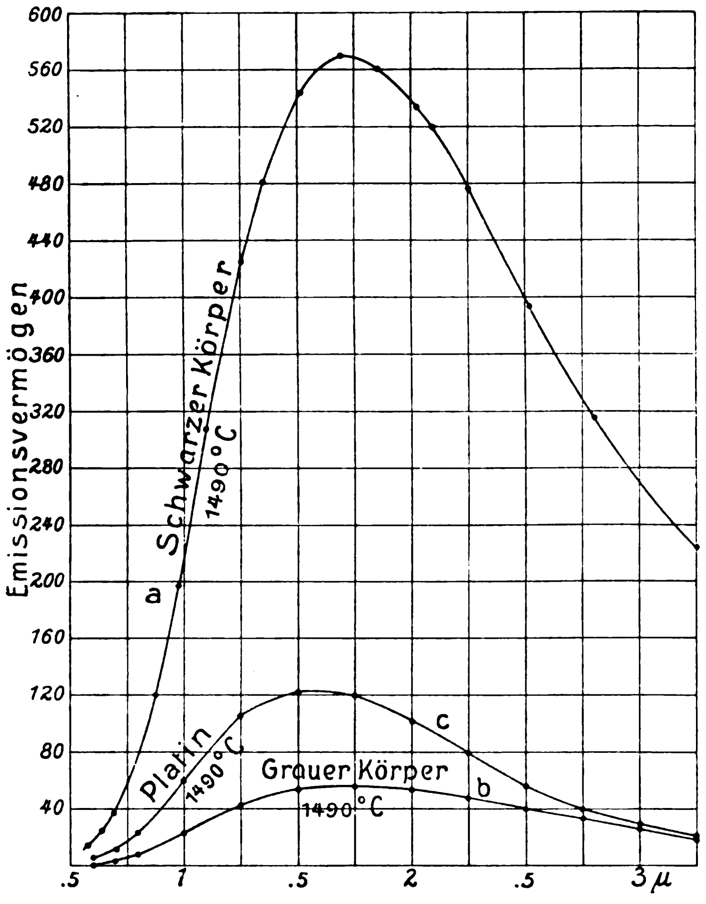


Fig. 2. Spektrale Energiekurven.

Körpers) hat. Die Kurve *c* gibt das Emissionsvermögen des Platins an. Die Fläche zwischen den Kurven *b* und *c* gibt das Reflektionsvermögen des Platins wieder; dieses nimmt ab, wenn man ins Ultrarot vorrückt. Die Strahlungskurve des Platins ist aus dem bei Zimmertemperatur beobachteten Reflektionsvermögen abgeleitet; sie ist somit nicht ganz

zutreffend, weil das Reflektionsvermögen gerade wie das elektrische Leitvermögen einen Temperaturkoeffizienten hat. Diese Kurven sind im gleichen Maßstabe gezeichnet, und die außerordentliche Verschiedenheit im Emissionsvermögen tritt ohne weiteres hervor. Platin hat bei 3,5 μ bis 4 μ ein Reflektionsvermögen von ungefähr 90 v. H.; dieses nimmt allmählich zu bis auf 96 v. H. bei 14 μ. Die Strahlung des Platins ist also in bezug auf diesen besonderen „grauen Körper" (Kurve *b* der Fig. 2) bei 3,5 μ bis 4 μ „grau".

Die Isolatoren sind, wenn sie in hinreichend großer Schichtdicke vorhanden sind, weit bessere Strahler als die Metalle. Das Reflek-

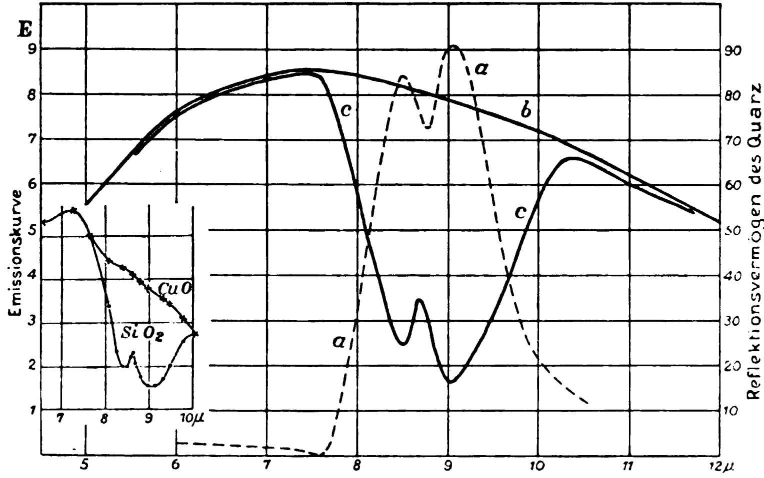


Fig. 3. Reflektionsvermögen des Quarzes (*a*); Emission des schwarzen Körpers bei 400° abs. (*b*); Emissionskurve (*c*) des Quarzes bei 400° abs. Die kleinen Kurven *CuO* und SiO_2 rühren von Rosenthal her; 325° C.

tionsvermögen ist so gering, daß ihre Strahlung jener des schwarzen Körpers sehr nahe kommt. Fig. 3 zeigt, in welcher Weise das spektrale Emissionsvermögen einer Substanz mit zunehmendem Reflektionsvermögen abnimmt. Die ausgezogene Kurve stellt die Strahlung eines idealen Strahlers bei 400° abs. dar. Die gestrichelte Kurve *a* stellt das Reflektionsvermögen des Quarzes (vergl. Fig. 1) bei derselben Temperatur dar. Im Gebiete der selektiven Reflektion, bei 8 μ bis 9 μ (vergl. Fig. 1) ist das Emissionsvermögen entsprechend dem Reflektionsvermögen (Kurve *c*) herabgedrückt. Das ist von Rosenthal[1]) und von Coblentz[2]) experimentell festgestellt worden.

1) Rosenthal, Wied. Ann. 68, 783, 1899.
2) Coblentz, Bull. Bur. Stand. 5, 177, 1909.

Da das Maximum der spektralen Strahlung der Erde in dem Gebiete von 8 μ bis 10 μ auftritt, und da die Bestandteile der Erdrinde hauptsächlich Silikate sind, so scheint es, daß sich die Erde nicht so schnell abkühlen kann, wie es der Fall sein würde, wenn eine solche Herabsetzung der Strahlung von den Wellenlängen 8 μ bis 10 μ nicht stattfände. Es ist interessant zu bemerken, daß in der Gegend von 7,8 μ beim Quarz das Reflektionsvermögen beinahe null ist, so daß — weil die Absorption groß ist — selbst bei gewöhnlicher Dicke das Emissionsvermögen praktisch gleich dem des idealen Kirchhoffschen Strahlers ist. Tatsächlich kann eine materielle Substanz nur im Gebiete anormaler Dispersion diese Eigenschaft haben, und die Aufgabe der Beleuchtung ist es, einen Strahler mit einem hohen Schmelzpunkte herzustellen, dessen optische Eigenschaften in jeder Hinsicht denen des Silbers (siehe Fig. 1) gleichen, nur daß die Bande niedrigen Reflektionsvermögens in die Mitte des sichtbaren Spektrums fällt. Leider haben alle „weißen" Metalle, zum Beispiel Platin, das geringste Reflektionsvermögen im Ultraviolett, so daß wir ihre selektive Emission nicht voll ausnutzen können. Es scheint ganz sicher, daß Wolfram und Osmium ihre hohe Leuchtwirkung neben einer hohen Arbeitstemperatur einer starken selektiven Emission verdanken, die ihre Ursache in einem niedrigen Reflektionsvermögen im sichtbaren und im ultravioletten Teile des Spektrums hat. Es ist mir bislang durchaus nicht gelungen, Spiegelflächen aus diesen beiden Metallen zu beschaffen, um diese für die Strahlung so überaus wichtige Frage zu prüfen.

Emissionsspektren von Metallen.

Die unterscheidenden Hauptmerkmale der Metalle sind ihr gleichmäßig hohes Reflektionsvermögen (unter gänzlicher Abwesenheit von Absorptionsbanden) im ganzen Ultrarot und ihr niedriges Reflektionsvermögen mit Banden nahezu ganz verschwindender Reflektion im sichtbaren und im ultravioletten Teile des Spektrums. Die nicht reflektierte Energie muß natürlich absorbiert werden. Es muß also nach dem Kirchhoffschen Gesetz das Emissionsvermögen E bei einer gegebenen Temperatur und Wellenlänge dem Emissionsvermögen e eines schwarzen Körpers proportional sein, das heißt, es muß

$$E = e(1 - R)$$

sein, wo R das Reflektionsvermögen des Metalles ist. Daraus geht klar hervor, daß die Metalle im kurzwelligen Gebiet (bis ungefähr 1.5 μ) selektiv emittieren müssen, wie dies aus Fig. 1 ersichtlich ist.

Ein beachtenswertes und der Beobachtung leicht zugängliches Beispiel ist Kupfer. Kupfer hat eine Bande geringen Reflektionsvermögens von 55 v. H. bei 0,55 μ und eine zweite Bande im Ultraviolett bei 0,3 μ. Die Bande bei 0,55 μ bringt die grüne Farbe des geschmolzenen Kupfers hervor, da die Intensität der Emission fast halb so groß ist wie bei einem schwarzen Körper auf derselben Temperatur [1]).

Andererseits müssen solche Metalle wie Nickel, Kobalt, Palladium, Platin, Iridium usw., die im sichtbaren (und ultravioletten) Spektrum ein geringes Reflektionsvermögen haben, das jenseits 1,5 μ rasch auf einen hohen und gleichmäßigen Wert steigt, auch eine abnormale Energiemenge im sichtbaren Spektrum emittieren im Vergleich zu der im Ultrarot emittierten. Dieser Sachverhalt ist in Fig. 2 veranschaulicht, wo die Kurve für den „grauen Körper" die Verhältnisse darstellt, die wir beim Platin erhalten würden, wenn dieses überall im ganzen Spektrum ein gleichmäßiges Reflektionsvermögen von 90 v. H. hätte.

Das Studium der Emissionseigenschaften der Metalle ist von Interesse im Hinblick auf die zahlreichen Hypothesen, die man angestellt hat, um die hohe Leuchtwirkung der neuen Metallfadenglühlampen zu erklären.

Manche dieser Hypothesen sind anscheinend nicht viel mehr als leere Vermutungen, bei denen die bereits vorhandenen experimentellen Daten nicht berücksichtigt worden sind, auf Grund derer wir eine vernünftige Schätzung über das unter ähnlichen Verhältnissen zu Erwartende gewinnen können.

Auf Grund unserer gegenwärtigen Kenntnis von der Ähnlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit, der Absorption und der Reflektion der meisten Metalle, die das ganze Gebiet des Mendelejeffschen Systems umfassen [2]), können wir vernunftgemäß annehmen, daß die wenigen bislang noch nicht untersuchten Metalle sich hinsichtlich ihrer Emission und ihrer sonstigen physikalischen Eigenschaften ähnlich verhalten werden. Von solchen Metallen wie Gold, Silber, Kupfer, Platin usw.,

1) Burgess, Electrochem. and Metallurg. Industry 7, 346, 1909. Bei $\lambda = 0,55\ \mu$ fand Burgess ein Emissionsvermögen von $E = 0,47$ für geschmolzenes Kupfer von 1075° C, dieses nahm gleichmäßig auf $E = 0,28$ bei 1225° C ab. Dieses Ergebnis steht in direktem Gegensatz zu dem, was man erwarten würde, wie wir alsbald sehen werden, und erfordert weitere Beachtung.

2) Hagen und Rubens, Ann. d. Phys. (4) 8, 432, 1902; 1, 352, 1900. — Coblentz, Bull. Bur. Stand. 2, 470, 1906.

die überall im sichtbaren Spektrum oder in engen Gebieten desselben einen großen Absorptionskoeffizienten haben, kann man wohl erwarten, und weiß man, daß sie in diesem Spektralgebiet eine ausgesprochene selektive Emission besitzen; es ist aber bislang noch nicht ein einziges Metall untersucht worden, das nicht im ganzen Ultrarot ein gleichmäßig hohes Reflektionsvermögen hätte, durch das man erwarten könnte, eine hohe Leuchtwirkung infolge des vollkommenen Fehlens strahlender Energie in weiten Gebieten des Ultrarots zu erklären, wie man es bei den Oxyden gefunden hatte, die elektrische Isolatoren sind.

Andererseits hat man den hohen Wirkungsgrad der neuen Metallfäden dem Umstande zugeschrieben, daß ihr Schmelzpunkt höher liegt, und daß sie daher bei höheren Temperaturen betrieben werden können als Platin [1]). Das ist teilweise richtig, denn die Temperatur, bei der man Platin noch erfolgreich verwenden kann, beträgt nur ungefähr 1200° bis 1400° C, eine Temperatur, bei der selbst ein schwarzer Körper nur ein gelblichweißes Licht aussendet.

Zu der Zeit, da Paschen sowie Lummer und seine Mitarbeiter die Strahlungskonstanten des Platins untersuchten, nahm man anscheinend kein komplizierteres Strahlungsgesetz als das des Kirchhoffschen Strahlers an. Nun ist das Emissionsvermögen eines Metalles abhängig von dem Reflektionsvermögen, und dieses ist eine Funktion des Brechungsindex und des Absorptionskoeffizienten, die ihrerseits wieder Funktionen der Temperatur und des elektrischen Leitvermögens sind; es liegt somit auf der Hand, daß die Emissionsfunktion Faktoren enthalten muß, welche diese Phänomene in Rechnung ziehen. Hagen und Rubens [2]) haben gezeigt, daß der Absorptionskoeffizient (und mithin auch das Emissionsvermögen) bei 25 μ eine Änderung erleidet, die der Widerstandsänderung proportional ist, welche Metalle mit zunehmender Temperatur zeigen. Beim Platin, wo der Temperaturkoeffizient groß ist, stieg das beobachtete Emissionsvermögen $(100 - R)$ von 3.5 (willkürlichen Einheiten) bei 170° C auf 9.78 bei 1500° C; das stimmt mit denselben Werten überein, die unter Zugrundelegung des spezifischen Widerstandes des Metalles bei diesen beiden Temperaturen ermittelt worden sind. Hagen und Rubens haben dann später gezeigt [3]), daß dieser Temperaturkoeffizient der Emission eine Funktion der Wellenlänge und bei den kurzen Wellen

1) Lummer, Ziele der Leuchttechnik. ETZ. **23**, 787, 806, 1902.

2) Hagen und Rubens, Ann. d. Phys. (4) **9**, 873, 1902.

3) Hagen und Rubens, Phys. Zeitschr. **9**, 874, 1908; Berl. Ber. 478, 1909.

viel kleiner ist. Im sichtbaren Spektrum ist die Änderung der optischen Konstanten überaus gering, wie verschiedene Beobachter nachgewiesen haben. Laue und Martens[1]) haben bei ihren Untersuchungen in einem Bereiche von 800° bis 1500° keine ausgeprägte Änderung der optischen Konstanten des Platins gefunden.

Die elektromagnetische Lichttheorie fordert, daß die „optischen Konstanten" (der Brechungsindex n und der Absorptionsindex k) einen Temperaturkoeffizienten haben müssen, der mit der Wellenlänge wächst.

Obschon es anscheinend bisher übersehen worden ist, ist es doch klar, daß die sogenannte Konstante α ($\alpha - 1 = 4$ in der Stefan-Boltzmannschen Gleichung) ihrem Werte nach, entweder plötzlich bei irgendeiner Temperatur oder gleichmäßig über den gesamten Temperaturbereich, abnehmen und sich dem Werte für einen vollkommenen Strahler nähern muß, denn sonst würde man einen Punkt erreichen können, in dem die Gesamtstrahlung größer ist als die eines vollkommenen Strahlers bei derselben Temperatur. Herr Dr. C. W. Waidner hat mich vor ein paar Jahren auf diesen Umstand aufmerksam gemacht, und der Gegenstand ist seither von Mendenhall und Ingersoll[2]) unter Zugrundelegung der Strahlungsgesetze, insbesondere des Stefanschen Gesetzes, diskutiert worden. Dieselbe Folgerung ergibt sich aus einer Betrachtung der Maxwellschen elektromagnetischen Lichttheorie, welche in ihrer ursprünglichen Gestalt die Schwingungsperioden der Moleküle nicht berücksichtigt und das Vorhandensein analoger Beziehungen zwischen dem elektrischen Leitvermögen und der Durchlässigkeit der Metalle gegen strahlende Energie fordert[3]). Ich habe die „Strahlungskonstante α" verschiedener in eine Vakuumkugel eingeschlossener und elektrisch erhitzter Metallfäden beobachtet[4]). Eine Reihe von Spektralkurven solcher Metallfäden ist in Fig. 4 dargestellt, und zwar auf dasselbe Emissionsvermögen im sichtbaren Spektrum bezogen. Die Figur läßt sehr deutlich die starke Herabsetzung der Strahlung der Metalle im Ultrarot erkennen und erklärt somit die hohe Leuchtwirkung des Wolframs und des Osmiums. Ich habe bei einer Untersuchung über die Strahlungseigenschaften verschiedener

1) Laue und Martens, Phys. Zeitschr. 8, 853, 1907.

2) Mendenhall and Ingersoll, Phys. Rev. 25, 1, 1907.

3) Drude, Physik des Äthers, S. 574, 1894. — Cohn, Das elektromagnetische Feld, S. 444, 1900. — Planck, Berl. Ber. 278, 1903.

4) Coblentz, Bull. Bur. Stand. 5, 339, 1909. — Die jüngste Arbeit von Hagen und Rubens erschien zur gleichen Zeit und konnte in die hier vorliegende Übersicht nicht mehr mit aufgenommen werden.

Metalle die Strahlungskonstante α nach den alten Methoden von Paschen ermittelt und habe ohne weiteres beobachtet, daß mit zunehmender Temperatur der Wert von α sehr schnell abnahm, wie aus Fig. 5 ersichtlich wird, wo die Werte für eine käufliche Wolframlampe dargestellt

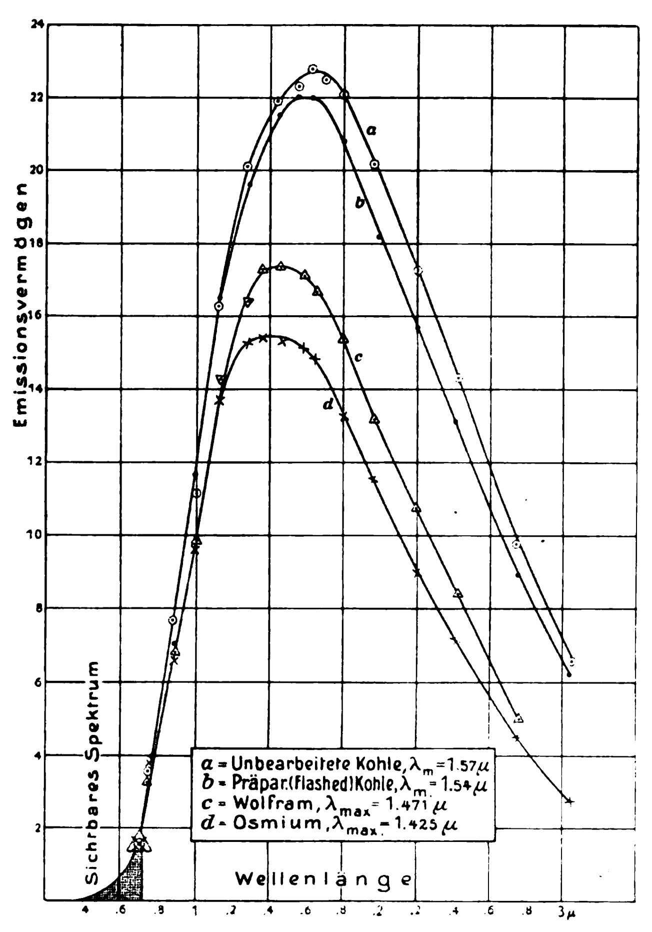


Fig. 4. Strahlungskurven von Metallen.

sind. Ich fand in allen Fällen eine Abnahme von α mit steigender Temperatur. Beim Platin sank der Wert von α von $\alpha = 8{,}5$ bei 900^{0} C auf $\alpha = 6{,}3$ bei 1100^{0} C. In der Tabelle habe ich die angenäherten „Konstanten" dieser Metalle für die untersuchten Lampen bei „normalem Betriebe" angegeben, der ziemlich weite Änderungen

zuzulassen scheint. Diese Änderung von α bei Temperaturänderung war völlig unerwartet, und ich fand sie erst, als ich die meisten Beobachtungen angestellt und die ermittelten Werte in der Weise aufgezeichnet hatte, wie es Fig. 5 zeigt. Wie es oft geschieht, zeigten sich erst jetzt die Forderungen der Theorie. Diese Daten lassen im Verein mit denen von Hagen und Rubens (wir haben unabhängig voneinander und nach verschiedenen Methoden gearbeitet) keinen Zweifel daran übrig, daß die Emissionsfunktion der Metalle soge-

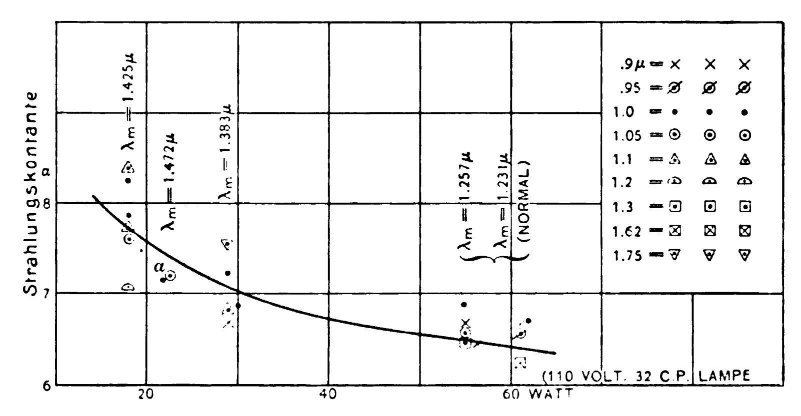


Fig. 5. Wolfram.

nannte „Konstanten“ enthalten muß, die Temperaturkoeffizienten besitzen.

Tabelle.

Konstanten normal brennender 110-Voltlampen.

	λmax	$T_{Pt} = \frac{2620}{\lambda\text{max}} - 273^0$	„Strahlungskonstante“ α
Metallisierte Kohle	1,423	1570° C	6,1
Tantal	1,344	1670° C	6,3
Wolfram	1,257	1810° C	6,6
Osmium (55 Voltlampe bei 50 Volt)	1,401	1600° C	6,9

Man wird bemerken, daß die Strahlungskurven der Metalle keine Einsenkungen (oder Hervorragungen) zeigen, wie man sie sogleich bei den elektrischen Isolatoren bemerkt. Wie bereits erwähnt, muß die ausgesprochene selektive Emission der Metalle im sichtbaren Spektrum sinken, da alle Metalle (soweit sie bislang untersucht worden sind) in diesem Spektralgebiet ein niedriges Reflektionsvermögen (hohes

Absorptionsvermögen, mithin hohes Emissionsvermögen) haben. Andererseits haben alle Metalle im Ultrarot nahezu dasselbe Reflektionsvermögen; mithin muß ihr Emissionsvermögen nahezu dasselbe sein.

Da die vorliegende Arbeit in gewissem Grade einen Kommentar zu den neueren Arbeiten über Strahlung bildet, so ist es nicht unangebracht, die Absorptionseigenschaften (und somit die Emissionseigenschaften) der Metalle, besonders des Platins, im kolloidalen Zustande zu betrachten. Féry hat kürzlich[1]) die Absorptionseigenschaften des Platinmoores untersucht, das man für gewöhnlich (mit Ruß) als Überzug für Thermoelemente und Bolometer anwendet. Nach seinen Be-

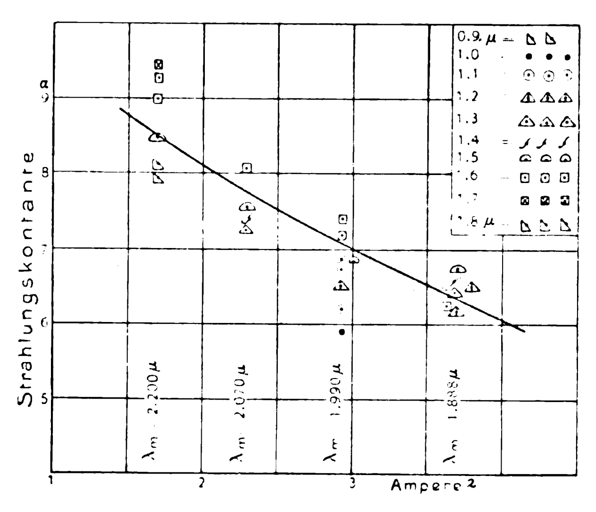


Fig. 5a. Platin.

obachtungen zeigten die Niederschläge von Platinmoor eine ausgeprägte selektive Reflektion in dem Gebiet von 6 μ bis 7 μ. Es ist nun möglich, elektrolytisch sogenannte „Platinmoorniederschläge" von allen Arten zu erhalten, von einem grünlichbraunen bis zu einem ganz tief schwarzen, und zwar entsteht der erstgenannte bei Anwendung übermäßiger Stromdichte. Der vollkommen schwarze Niederschlag ist ein Nichtleiter, während die weniger schwarzen Niederschläge ein ziemlich hohes Leitvermögen haben, so daß der Widerstand eines Bolometerstreifens durch Überziehen des Streifens durch Elektrolyse mit halbmetallischem graufarbigem Platin um 1 v. H. oder mehr vermindert wird. Die halb-

1) Féry, C. R. **147**, 915, 1908; **148**, 777, 1909.

metallischen grünschwarzen und grauen Niederschläge sollte man für Bolometer niemals verwenden. Hinsichtlich der vollkommen schwarzen Platinmoorniederschläge erhielt Féry praktisch dieselben Ergebnisse wie frühere Beobachter, welche fanden, daß Platinschwarz am stärksten bei langen Wellenlängen und Lampenruß am stärksten bei kurzen Wellenlängen absorbiert. Man pflegt deshalb das Bolometer mit Platinmoor zu überziehen und dieses dann über einer Kerze zu berußen. Da es sehr schwierig ist, einen gleichmäßigen Platinniederschlag zu erhalten, so bestreiche ich meine Bolometerstreifen (auf der exponierten Seite) mit einem Gemisch aus chemisch niedergeschlagenem Platinmoor und Lampenruß und beruße diesen Überzug dann über einer Paraffinkerze, die etwas Harz oder Terpentin enthält.

Féry eichte seinen Empfänger, eine konisch gestaltete Thermosäule, in der Weise, daß er sie mit einem isolierten Drahte umwickelte und durch diesen einen elektrischen Strom hindurchschickte und dann den Galvanometerausschlag bei einer gegebenen Energiezufuhr beobachtete. Hierdurch erklärt sich vermutlich der hohe Wert für die Stefansche Strahlungskonstante σ, der ungefähr um 18 v. H. größer ist als der früher von Kurlbaum beobachtete.

Von der Ansicht ausgehend, daß Férys Methode, seinen Empfänger zu eichen (nämlich durch Aufwickeln einer Heizspule auf die Außenfläche des Kegels) ernsten Fehlerquellen ausgesetzt ist, haben Bauer und Moulin kürzlich dieses Instrument neu geeicht und die Stefansche Strahlungskonstante neu bestimmt [1]). Um den Empfänger zu eichen (und zwar in Watt), heizten sie einen Platinstreifen elektrisch und maßen die Energiezufuhr in Watt; ferner beobachteten sie dann die EMK. des thermoelektrischen Empfängers, wenn dieser der Strahlung seitens des Platinstreifens ausgesetzt war. Darauf setzten sie den Empfänger der Strahlung eines elektrischen Ofens bei 1064 ^{0} C aus und beobachteten dabei eine EMK., die einem Werte von 19,1 Watt für die Flächeneinheit entsprach. Hieraus berechneten sie für σ einen Wert von

$\sigma = 6,0 \times 10^{-12}$ Watt per cm^2 und Grad (bis auf 1 Proz. genau).

Féry hatte früher

$$\sigma = 6,3 \times 10^{-12}$$

gefunden, während Kurlbaum für $T = 100^0$ C

$$\sigma = 5,32 \times 10^{-12}$$

gefunden hatte. Das Eichverfahren, das Bauer und Moulin angewandt haben, erscheint völlig fehlerfrei, und wenn der Platinstreifen sich in

1) Bauer et Moulin, C. R. **149**, 988, 1909.

demselben Abstande von dem Empfänger befand wie der elektrische Ofen, so würden auch die von der Absorption in der Atmosphäre herrührenden Fehler ausgeschaltet sein. Eine andere Eichungsmethode würde darin bestehen, eine konisch gewundene Spirale aus feinem Platindraht in den Empfänger einzuführen und die bei einer gegebenen Energiezufuhr entstehende EMK. zu beobachten. Die Schwierigkeit, den Empfänger gegen solche Energie zu schützen, die von Punkten außerhalb der Spannungsklemmen kommt, dürfte größer sein als bei ihrer gegenwärtigen Methode, aber eine doppelte Eichung ist wünschenswert. Ob der konische Empfänger selbst ebenso einwandfrei ist wie ihre gegenwärtige Eichungsmethode, bedarf weiterer Untersuchungen. Férys Gedanke ist[1]), die Stützen des konischen Empfängers aus schwerem Metall zu machen, damit wegen des überwiegenden Wärmeverlustes durch Leitung die Verluste infolge von Konvektion und Strahlung, die mit zunehmender Temperatur wachsen, vernachlässigt werden können. In Ermangelung aller experimentellen Angaben zur Bestätigung dieser Annahme dürfen wir über diesen Gegenstand mit Recht im Zweifel bleiben. Bisher ist es das beständige Bestreben, die Massigkeit der Empfänger zu verringern, und während man diese Verringerung vermutlich in manchen Fällen zu weit getrieben hat, was zu Unstetigkeiten infolge von Konvektionsströmen geführt hat, bleibt noch viel Arbeit zu tun, um die Wahrheit hierüber zu erfahren. Angesichts des Umstandes, daß neuere Beobachtungen einen um etwa 10 bis 18 v. H. höheren Wert ergeben, als er je zuvor beobachtet worden ist, erscheint die Frage angebracht, ob der Wert von σ konstant ist, daß heißt, ob das Gesetz für die Gesamtstrahlung so einfach ist, wie wir auf Grund des beschränkten untersuchten Temperaturbereiches annehmen. Bei allen bisher angestellten Versuchen, die sich so weit erstrecken, wie die Genauigkeit der Temperaturskala eine Vergleichung zuläßt, zeigt der (aus Bequemlichkeitsgründen in willkürlichen Einheiten ausgedrückte) Wert von σ keine systematische Änderung mit der Temperatur. Dies wird durch die neuere Arbeit von Valentiner bestätigt. Valentiner ist einer der wenigen, welche Korrektionen für den Temperaturkoeffizienten beim (Flächen-)Bolometer angewandt haben. Da σ dem Werte nach konstant zu sein scheint, müssen wir versuchen, die Ursache für diese seitens neuerer Beobachter gefundene Verschiedenheit seines absoluten Wertes zu ergründen. Den Apparat und die Methoden von Bauer und Moulin[2]) haben wir eben

1) Féry, C. R. **147**, 915, 1908.

2) Während des Druckes des vorliegenden Berichtes erschien eine

besprochen. Wir haben gesehen, daß ihre Eichungsmethode anscheinend einige Vorteile hat, insofern die zur Eichung dienende Energie denselben Weg zurücklegt wie die Strahlung von dem Ofen (schwarzen Körper). Sie hat ferner eine derartige spektrale Zusammensetzung, daß sie durch Absorption seitens der Atmosphäre nicht ernstlich beeinflußt wird. Die Hauptfrage, die noch zu beantworten ist, ist die nach der Genauigkeit, mit welcher die Energiezufuhr des Platinstreifens gemessen werden kann. Die Methode von Kurlbaum[1]) ihrerseits war im Prinzip wesentlich von dieser verschieden, und seine Ergebnisse enthalten insofern einen unbekannten Fehler, als der Strahler sich auf niedriger Temperatur (100° C) befand, wo die Absorption seitens der Atmosphäre einen beträchtlichen Teil der zum Bolometer gehenden Gesamtstrahlung hinwegnehmen kann. Der Umstand, daß der Empfänger (ein Bolometer) eine ebene Fläche war, muß gleichfalls berücksichtigt werden, denn das Strahlungsmaximum lag in dem Spektralgebiet, wo Lampenruß und Platinschwarz nicht vollkommen undurchlässig sind. Der Empfänger (das Bolometer) wurde elektrisch auf dieselbe Temperatur erwärmt, welche durch die Strahlung seitens der Strahlungsquelle (des schwarzen Körpers) hervorgebracht wurde. Der elektrisch erwärmte Teil muß daher genau so groß sein wie der, welcher die Strahlung empfängt. Es ist nun gerade schwer zu sagen, mit welcher Annäherung dies bei den Versuchen zutraf, aber die beiden mit verschiedenen Bolometern ausgeführten Versuchsreihen lieferten so übereinstimmende Ergebnisse, daß diese Fehler anscheinend zu vernachlässigen waren. Die Arbeit scheint so sorgfältig ausgeführt worden zu sein, daß wenigstens ein Teil der Unstimmigkeiten zwischen ihr und neueren Beobachtungen (die in Anbetracht der Natur des Problems ziemlich hastig gemacht zu sein scheinen) uns nicht ernstlich zu stören braucht. Die Konstruktion eines gleichmäßig erhitzten Strahlers und eine genaue Messung seiner Temperatur; seine Einstellung vor dem Strahlungsschirm, so daß die strahlende Wand (und kein Teil des Diaphragmas) in bezug auf den Empfänger genau denselben Winkel ausfüllt wie der bei der Eichung benutzte Platinstreifen; die genaue Messung der dem Platinstreifen zugeführten Energie; die Frage, ob Empfänger mit großen Verlusten infolge von Leitung oder solche mit kleinen Verlusten vor-

neue Mitteilung von Bauer und Moulin (C. R. **150**, 167, 1910), in der sie auf einen systematischen Fehler in ihrer Arbeit hinweisen, der 11,5 bis 12,1 Proz. beträgt. Ihr korrigierter Wert von $\sigma = 5{,}3 \cdot 10^{-12}$ Watt/cm² stimmt überein mit dem von Kurlbaum gefundenen Wert.

1) Kurlbaum, Wied. Ann. **65**, 746, 1898.

zuziehen sind; das sind einige der Einzelheiten, die diskutiert werden müssen, ehe wir uns ein richtiges Urteil über den Wert der Arbeit werden bilden können.

Emissionsspektren von Oxyden.

Wenden wir uns nun von den Metallen, bei denen das Emissionsvermögen niedrig ist (weil das Absorptionsvermögen niedrig und das Reflektionsvermögen hoch ist), den Nichtmetallen, „Isolatoren“, „Nichtleitern“ oder „durchsichtigen Medien“ zu, bei denen das Emissionsvermögen hoch ist (weil das Reflektionsvermögen niedrig und das Absorptionsvermögen hoch ist, vorausgesetzt, daß die Schichtdicke der Substanz genügend groß ist), so finden wir eine spektrale Energieverteilung von einem gänzlich abweichenden Typus.

Wenn eine Substanz erwärmt wird, so wird, wie man allgemein annimmt, wie klein auch die bei der Erwärmung entstehende Temperaturerhöhung über den absoluten Nullpunkt sein mag, Energie durch Strahlung von seiner Oberfläche verloren werden. Bei festen Körpern und bei Flüssigkeiten, in denen die aneinander grenzenden Moleküle sich gegenseitig beeinflussen, besteht die auf diese Weise verlorene Energie aus allen Wellenlängen von null bis unendlich. Aber bei einer gegebenen Temperatur besitzt eine gewisse Frequenz der Molekularschwingung um so größere Energie, je weiter sie von der vorherrschenden Schwingung entfernt ist. Mit zunehmender Temperatur wandert diese vorherrschende Schwingung nach kürzeren Wellenlängen hin, und gegebenenfalls wird Energie emittiert, deren Frequenz das Auge beeinflußt. Nur feste Körper und Flüssigkeiten, so nimmt man an, emittieren Energie von allen Frequenzen, aber von verschiedener Intensität in verschiedenen Teilen des Spektrums. Daher kann die emittierte Energie in ihrer Verteilung über das Spektrum sich gleichmäßig ändern, oder die Energieverteilung kann die Gestalt scharfer Emissionsbanden haben, die sich einem schwachen kontinuierlichen Spektrum überlagern.

Gase dagegen emittieren diskontinuierliche Spektren oder Spektrallinien. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß die zur Erregung erforderliche Energie ihrem Betrage nach endlich und für verschiedene Spektrallinien verschieden, dabei von der Wellenlänge der Linie unabhängig ist.

Bei den Spektrallinien ist die von jeder Linie emittierte Energie der Erregung proportional, während bei den festen Körpern die spektrale Verteilung irgendeinem verwickelten Gesetze folgt. Bei den

Oxyden habe ich gefunden [1]), daß die Energieverteilung im Spektrum im allgemeinen die Form scharfer Emissionslinien hat, die sich einem schwachen kontinuierlichen Spektrum überlagern. Einige Substanzen emittieren, wie ich gefunden habe, nur ein kontinuierliches Spektrum ohne ausgesprochene Absorptionsbanden, doch habe ich keine Substanz gefunden, bei welcher das Spektrum ganz und gar aus scharfen Emissionslinien bestanden hätte. Ich fand, daß mit steigender Temperatur das Maximum des kontinuierlichen Spektrums nach der kurzwelligen Seite hin wandert. Es zeigte sich, daß das diskontinuierliche Spektrum vieler Substanzen bei hohen Temperaturen in einem kontinuierlichen untergeht. Andererseits war die seitens der scharfen Emissionsbanden ausgesandte Energie der zugeführten Energie proportional, und es hatte nicht den Anschein, als strebte eine scharfe Emissionsbande, in dem kontinuierlichen Spektrum unterzugehen, dem sie übergelagert war. In dieser Hinsicht zeigten mehrere der Oxyde ein Emissionsspektrum ähnlich dem einer Flamme, welches eine Kombination der Strahlung seitens fester Teilchen mit jener seitens eines Gases ist. Ein ausgezeichnetes Beispiel für eine Strahlung dieser Art ist in Fig. 6 dargestellt. Diese zeigt die Emissionsspektren eines elektrisch erhitzten Stabes aus Zirkonoxyd. Die scharfe Emissionsbande bei 4,3 μ bleibt selbst bei den höchsten untersuchten Temperaturen, bei 1200° bis 1300°, deutlich.

Weiter habe ich gefunden, daß sich die Maxima scharfer Emissionsbanden mit steigender Temperatur nicht verschieben. Es ergab sich, daß mehrere Emissionsbanden den verschiedenen untersuchten Oxyden gemeinsam waren, doch gelangte ich hinsichtlich ihrer Ursache zu keinem anderen Schlusse, als daß es die Gegenwart des Sauerstoffatoms sei. Außer einem qualitativen Beweise für das Kirchhoffsche Gesetz von der Proportionalität von Emission und Absorption ließ sich bei dieser Suche nach einem Gesetze, das der Strahlung der Oxyde usw., die wir als „durchsichtige Medien" oder „elektrische Nichtleiter" kennen, nichts weiter feststellen.

Vermutlich das klarste Beispiel für das Untergehen des diskontinuierlichen Spektrums in einem kontinuierlichen bildet das Oxydgemisch, das in dem Nernstschen Glühkörper verwandt wird. Bei niederen Temperaturen besteht dessen spektrale Energieverteilung aus zwei Maximis, bei 3 μ bzw. bei 6 μ, von denen das letztere intensiver ist. Bei steigender Temperatur nehmen die Banden im Gebiete der

---

1) Coblentz, Bull. Bur. Stand. 5, 159, 1908.

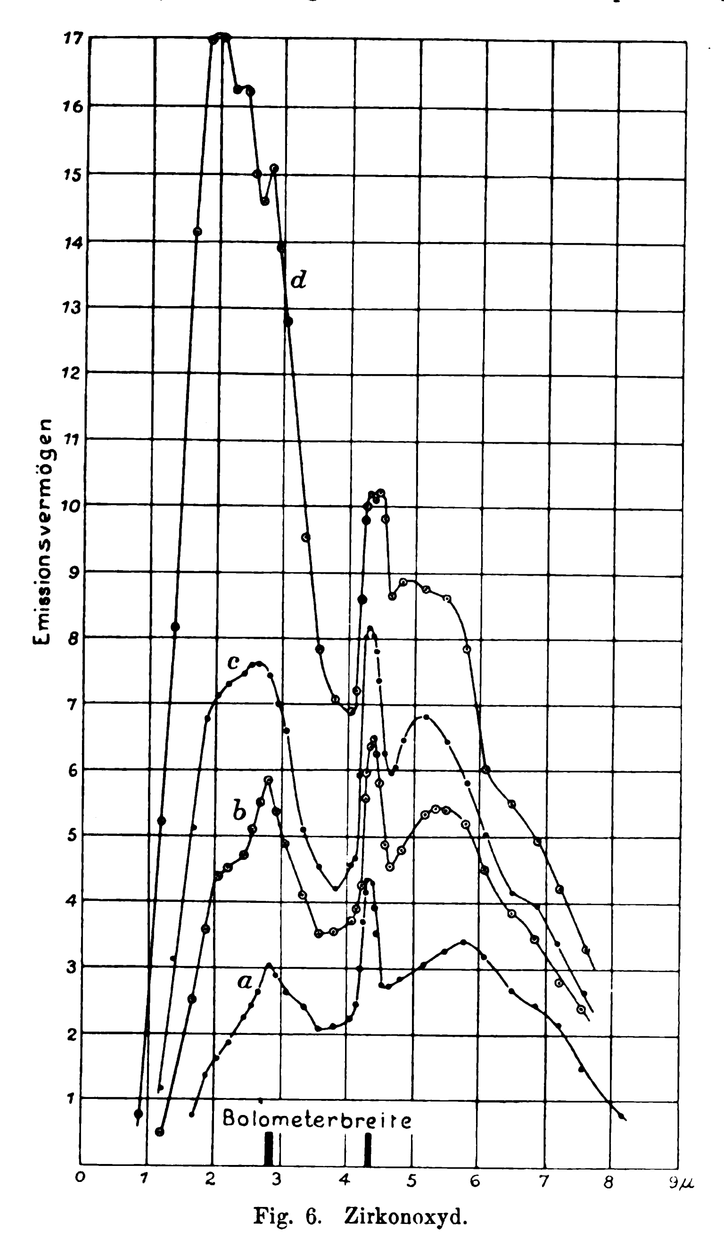


Fig. 6. Zirkonoxyd.

kürzeren Wellen rasch an Intensität zu, so daß das Gebiet bei 6 μ im Vergleich mit ihnen ganz unbedeutend wird. Dieser Sachverhalt

wird in Fig. 7 schön veranschaulicht. Diese Figur gibt die Energieverteilung im Spektrum eines Nernstkörpers für 110 Volt wieder, wenn er mit 2 Watt (Kurve *a*), bzw. mit 3 Watt (Kurve *b*), mit 4,2 Watt (Kurve *c*), mit 6,2 Watt (Kurve *d*), mit 7,1 Watt (Kurve *e*) und mit

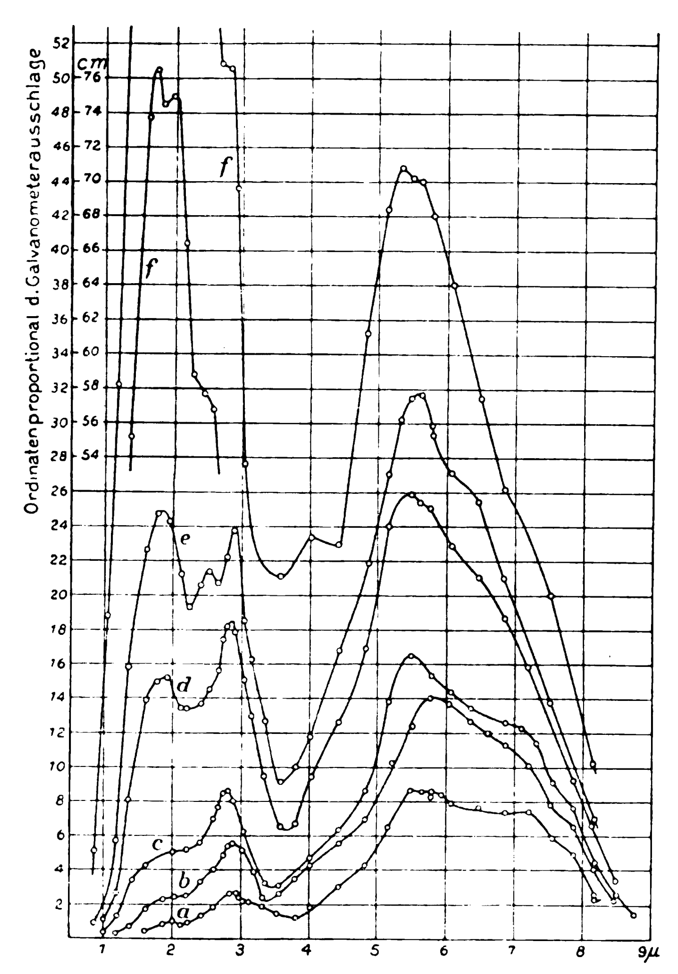


Fig. 7. Nernstkörper 2 bis 10 Watt.

10,6 Watt (Kurve *f*) betrieben wird. Bei noch größerer Energiezufuhr, mithin höherer Temperatur, nimmt das Emissionsvermögen im Vergleich zum Ultrarot in so ungeheurem Maße zu, daß bei normalem Betriebe die Leuchtwirkung trotz des geringen Reflektionsvermögens (hohen

Absorptionsvermögens und Emissionsvermögens) im ganzen Spektrum sehr hoch ist. Dies wird durch Fig. 8 veranschaulicht, wo das spektrale Emissionsvermögen eines Glühkörpers für 200 Volt dargestellt ist, wenn er mit 19,6 Watt (Kurve *a*) bzw. mit 102,5 Watt (Kurve *b*) betrieben wird. Die Kurve *b* ist im Maßstabe 1:10 der Kurve *a* ge-

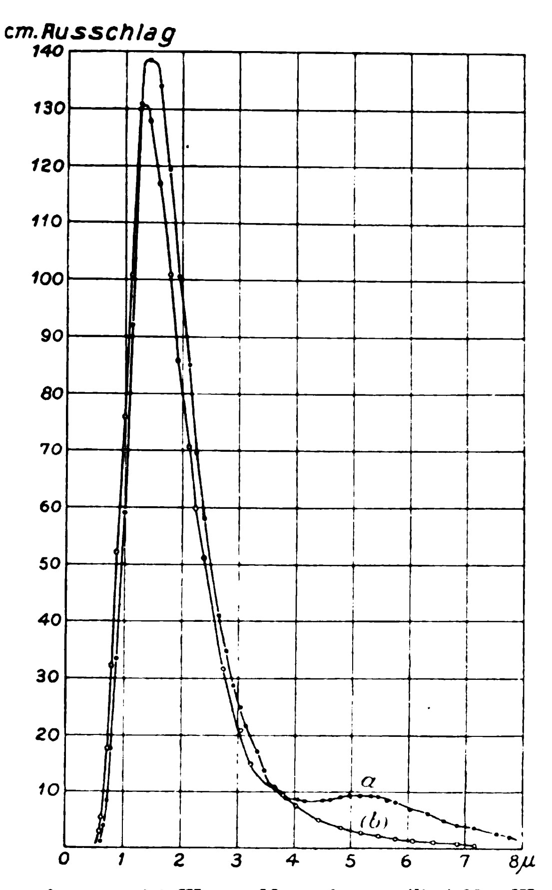


Fig. 8. Nernstkörper 19,6 Watt. Maßstab von (*b*) (102,5 Watt) = $^1/_{10}$ (*a*).

zeichnet. Die Temperaturen wurden mittels eines optischen Pyrometers mit rotem Glase ermittelt und betrugen 1460° C bzw. 2055° C. Abgesehen von ihrer Nützlichkeit als Beleuchtungskörper findet diese Form des Strahlers vielfache Anwendung bei physikalischen Untersuchungen. Den Unterschied zwischen der Strahlung seitens eines

dicken Oxydstabes und seitens desselben Materials, wenn es in einem Glühstrumpf verwandt wird, werden wir weiter unten kennen lernen. Wir können hinzufügen, daß nicht alle festen Körper dieser Klasse diese Eigentümlichkeit eines allmählichen Untergehens der Emissionsbanden in einem kontinuierlichen Spektrum aufweisen. Beispielsweise hat sich gezeigt, daß Silikate der Feldspatgruppe Emissionsbanden haben, die ebenso scharf sind wie die, welche man bei Gasen findet, und diese Banden blieben scharf bis hinauf zu den höchsten erreichbaren Temperaturen ohne ausgeprägten Hintergrund in Gestalt eines kontinuierlichen Spektrums. Andererseits hat, wie bereits erwähnt, das Zirkonoxyd eine scharfe Emissionsbande, die sich bei Temperatursteigerung nicht verschiebt oder verbreitert und dem Hintergrunde in Gestalt eines kontinuierlichen Spektrums vorgelagert bleibt, der durch die ganze Reihe der mit dem Nernstkörper beobachteten Spektren hindurchgeht[1]). Das außergewöhnlichste von allen untersuchten Oxyden ist wahrscheinlich das Aluminiumoxyd[2]). Das in Fig. 9 dargestellte Emissionsspektrum besteht aus einer intensiven Bande bei 5 μ und einer weiteren Bande bei 1,5 μ. Die Intensität der letzteren ist sehr stark von der Temperatur abhängig, und bei Weißglut (siehe Kurve *b*) ist die Einsenkung sehr ausgeprägt. Wenn man bedenkt, daß die Leuchtwirkung eines solchen Strahlers von dem Fehlen der ultraroten Strahlung abhängt, so muß die Verwendung als Beleuchtungsquelle auf der Hand liegen. Derartige Anwendungen werden jetzt gemacht.

Ein bemerkenswertes Beispiel für die Änderung des Emissionsvermögens mit der Dicke der emittierenden Schicht finden wir im Auerglühstrumpf, der aus 99 v. H. Thoriumoxyd und 1 v. H. Ceroxyd besteht, einerseits, und demselben Material, zu einem 1,2 mm starken elektrisch erhitzten Stabe geformt, andererseits. In Fig. 10 gibt Kurve *a* die spektrale Energieverteilung des elektrisch erhitzten Stabes und Kurve *b* (nach den Werten von Rubens) die Energieverteilung des Glühstrumpfes. Der Vertikalmaßstab für den erhitzten Stab ist auf etwa $^1/_3$ jenes für den Glühstrumpf reduziert. Der Stab wurde mit ungefähr 1,5 Watt per Kerzenstärke betrieben. Rubens[3]) beobachtete, daß, wenn die Ceroxydmenge etwa 2 v. H. überschritt, der Glühstrumpf in der Gegend von 2 μ viel mehr Energie aussandte und die Leuchtwirkung stark verringert wurde, und zwar infolge des größeren Emis-

1) Wegen weiterer Beispiele s. Bull. Bur. Stand. **5**, 159, 1908.

2) Coblentz, Investigations of Infra-red Spectra. Publ. No. 97, Carnegie Inst. of Washington, 1908.

3) Rubens, Ann. d. Phys. (4) **18**, 725, 1905; **20**, 593, 1906.

sionsvermögens und der daraus sich ergebenden Herabsetzung der Durchschnittstemperatur des Glühstrumpfes. Frühere Autoren nahmen an, daß die Emission des Gasmantels ein Lumineszenzvorgang sei, d. h. etwas größer als die nach der Temperatur des Glühstrumpfes und dem Emissionsvermögen des Oxydgemisches mögliche Emission. Daß die Leuchtkraft des Glühstrumpfes hauptsächlich auf Wärmestrahlung be-

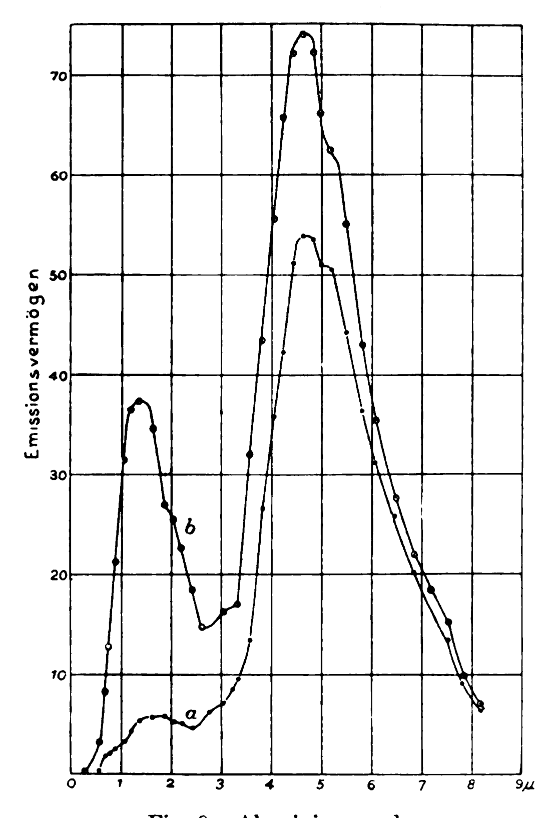


Fig. 9. Aluminiumoxyd.

ruht, erhellt aus den folgenden Betrachtungen. Die Temperatur der Bunsenflamme beträgt ungefähr 1750° C. Diese Temperatur ist hinreichend, um den Oxydteilchen eine Temperatur von 1500° bis 1600° C zu erteilen, vorausgesetzt, daß ihr Emissionsvermögen im Ultrarot nicht übermäßig groß ist. Im Glühstrumpf werden diese Bedingungen seitens des Thoriumoxyds (eines weißen Oxyds) erfüllt, denn dieses hat ein

sehr kleines Absorptionsvermögen ohne Banden selektiver Absorption und ist daher als Träger wohl geeignet. Das Ceroxyd ist lederfarbig; es absorbiert am meisten im Violett, Blau und Grün, gerade wie Kupfer, von dem es sich durch die wichtige Eigenschaft unterscheidet, daß sein Emissionsvermögen eine Funktion der Schichtdicke und nicht des Reflektionsvermögens ist. Das Gas ist imstande, ihm eine hohe Temperatur zu geben, da die durch Strahlung verlorengehende Wärmemenge klein ist, weil eben das Emissionsvermögen in allen Gebieten, mit Ausnahme des sichtbaren, wo sie praktisch gesättigt ist, klein ist.

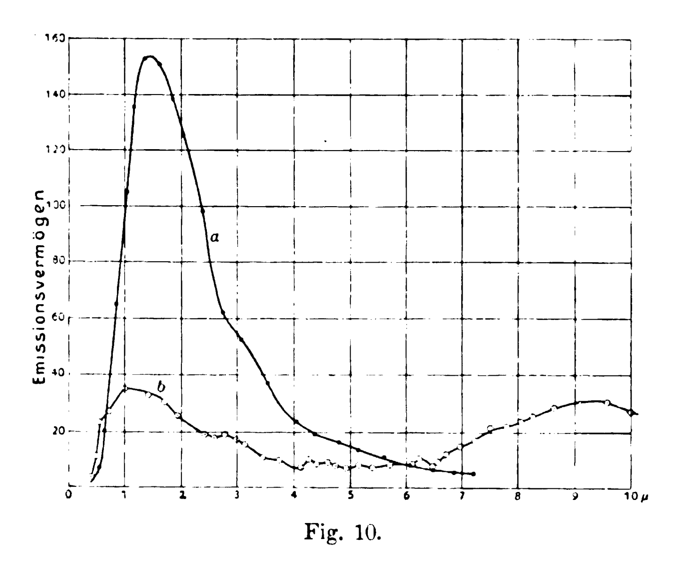


Fig. 10.

Eine Vermehrung der Cermenge vermehrt die effektive Schichtdicke der strahlenden Schicht und bewirkt eine gesättigtere Strahlung im Ultrarot, was eine Erniedrigung der Temperatur und der Leuchtwirkung des Glühstrumpfes zur Folge hat, wie von Rubens beobachtet worden ist. Daß die Dicke der strahlenden Schicht (unter Beibehaltung derselben Cermenge) beträchtlichen Einfluß auf den Wirkungsgrad hat, zeigt der elektrisch geheizte Stab, dessen ultrarote Strahlung die des Glühstrumpfes weit übertrifft.

Die Strahlung des Auerstrumpfes hat die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher gefesselt, und neben der eben besprochenen gründlichen Arbeit von Rubens mag die von Nernst und Bose[1]) genannt

1) Nernst und Bose, Phys. Ztschr. 1, 289, 1900.

werden. Diese Forscher schlossen, daß die Strahlung keine Lumineszenzstrahlung, sondern eine rein thermale ist.

Beim Nernstkörper fanden Kurlbaum und Schulze[1]) eine starke Emissionsbande bei 0,52 μ, die mit steigender Temperatur schwächer wurde und bei hohen Temperaturen ganz verschwand, gerade wie ich es für das Ultrarot gefunden hatte.

Kaufmann wies nach[2]), daß trotz des ganz verschiedenen inneren Mechanismus der Leitung eines Gases in einer Vakuumröhre und in einem Nernstkörper die elektrodynamischen Vorgänge doch sehr ähnlich sind.

Die Frage nach der Temperatur des Nernstkörpers ist von zahlreichen Beobachtern erforscht worden. Lummer und Pringsheim[3]) fanden auf Grund einer ziemlich flüchtigen Untersuchung des Glühkörpers bei normalem Kraftverbrauch eine glatte kontinuierliche Kurve mit einem Maximum bei 1,2 μ. Aus diesem Maximum berechneten sie auf Grund des Wienschen Verschiebungsggesetzes unter der Annahme, daß der Nernstkörper derselben Klasse von Strahlern angehört wie Platin und ein schwarzer Körper, eine maximale Temperatur von 2450° abs. und eine minimale von 2200° abs. Die von ihnen berechnete Energiekurve eines schwarzen Körpers mit dem Maximum der Emission bei 1,2 μ weicht beträchtlich von der beobachteten Kurve ab.

Mendenhall und Ingersoll[4]) verglichen die Emission des Nernstkörpers mit der einer konstanten Vergleichslampe für eine gewisse Wellenlänge im sichtbaren Spektrum bei den Schmelzpunkten des Goldes und des Platins. Daraus extrapolierten sie geradlinig (unter der Annahme, daß die Wiensche Gleichung für den Glühkörper gilt) und ermittelten so die Temperatur bei normalem oder irgend beliebigem Arbeitsverbrauch. Dies Verfahren muß meiner Meinung nach zu falschen Werten führen, weil nämlich das Spektrum sich aus zahlreichen Emissionsbanden zusammensetzt, welche mit zunehmender Temperatur im kurzwelligen Gebiet schnell an Intensität zunehmen. Mendenhall und Ingersoll fanden für die normale Temperatur 2300° abs.

Ich habe die Untersuchung des Nernstkörpers in Angriff ge-

1) Kurlbaum und Schulze, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 5, 428, 1903.
2) Kaufmann, Ann. d. Phys. (4) 2, 158, 1900; 5, 757, 1901.
3) Lummer und Pringsheim, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 3, 36, 1901.
4) Mendenhall and Ingersoll, Phys. Rev. 24, 230, 1907; 25, 1, 1907.

nommen[1]), ehe ich die verschiedenen Oxyde untersuchte, und fand sogleich, daß die Strahlungskonstante α ($\alpha - 1 = 4$ nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz) von einem hohen Werte, $\alpha = 8$, bei Betrieb des Körpers mit 20 Watt (vgl. Fig. 8) auf einen ziemlich konstanten Wert $\alpha = 5{,}2$ bei 103 Watt, einer weit über der normalen Beanspruchung im Betriebe liegenden Beanspruchung, abnahm. Der Glühkörper wurde dann bei noch tieferer Temperatur betrieben, und das Spektrum erwies sich als diskontinuierlich. Daraus war zu schließen, daß es nicht zulässig ist, die Strahlungsgesetze für Metalle und für den schwarzen Körper auf einen Strahler von diesem Typus anzuwenden, außer etwa bei den allerhöchsten Temperaturen, wo das Gesetz des schwarzen Körpers anzuwenden wäre. Das ist nicht streng richtig, denn eine Kurve für die Strahlung des schwarzen Körpers, deren λ_{max} an demselben Punkte liegt, wie das λ_{max} einer gegebenen spektralen Energiekurve des Nernstkörpers, kann man nicht im ganzen Spektrum zur Koinzidenz mit dieser bringen.

Féry[2]) untersuchte die Strahlung von Oxyden, die in einem elektrischen Ofen erhitzt wurden. In einigen Fällen schien die Gesamtstrahlung größer zu sein als die des Ofens, des „schwarzen Körpers" selbst. Das rührt vermutlich zum Teil von der Verschiedenheit in der Entfernung der Substanz und der Ofenwandung von seinem Pyrometer her. Weiter muß das Emissionsvermögen der Oxyde, da ihr Reflektionsvermögen niedrig ist, groß sein, wenn die Schichtdicke der strahlenden Schicht hinreichend stark ist. Das Reflektionsvermögen derartigen Materials beträgt (mit Ausnahme der Banden selektiver Reflektion) nur etwa 4 bis 6 v. H.; sie finden infolgedessen ihren Platz dicht neben einem schwarzen Körper. Wenn daher die Versuchsfehler groß sind, so sind die beobachteten Ergebnisse eines Emissionsvermögens, das größer ist als das eines schwarzen Körpers, leicht möglich.

Anderson fand[3]) beim Erbiumoxyd im sichtbaren Spektrum, daß das Emissionsspektrum nicht kontinuierlich war, sondern aus breiten Banden bestand, die sich über einen schwachen kontinuierlichen Hintergrund überlagerten. Mit zunehmender Temperatur wurden die Banden in ihren Umrissen verwaschener, und bei sehr hohen Temperaturen wurde das Spektrum kontinuierlich. Wenn, gemäß der Starkschen Theorie, das kontinuierliche Spektrum auf der Gegenwart einer

1) Coblentz, Bull. Bur. Stand. **4**, 533, 1908.
2) Féry, Ann. de Chim. et de Phys. (7) **27**, 443, 1902.
3) Anderson, Astrophys. Journ. **26**, 73, 1907.

großen Anzahl freier Elektronen beruht, so ist dies zu erwarten. Bei niedrigen Temperaturen ist das elektrische Leitvermögen gering, und das Emissionsvermögen beschränkt sich auf besondere Banden, die von gewissen Elektronengruppen verursacht werden. Bei Temperatursteigerung werden mehr Elektronen, die sich über einen weiteren Wellenlängenbereich erstrecken, zur Tätigkeit erregt, und die einzelnen Emissionsbanden gehen in einem kontinuierlichen Spektrum unter. Das trifft indessen bei den Oxyden im Ultrarot nicht immer zu. Beispielsweise scheint die scharfe Emissionsbande des Zirkonoxyds bei 4,3 μ (s. Fig. 6) dieselbe Intensität beizubehalten und sich einem kontinuierlichen Hintergrunde von wachsender Intensität zu überlagern, unabhängig von der Temperatur.

Wir können noch hinzufügen, daß, zur Stütze dieser Theorie, von den Isolatoren die besten Leiter (deren Leitvermögen bei tiefen Temperaturen beginnt) die kontinuierlichsten Emissionsspektren haben, während bei steigender Temperatur die stärksten Isolatoren an Leitvermögen zunehmen und ihre Emissionsspektren breiter und kontinuierlicher werden.

Beziehung zwischen Emissionsvermögen und Energieverbrauch [1]).

Der Zweck der Untersuchung der in dieser Arbeit betrachteten isochromatischen Strahlungskurven der festen Körper war, festzustellen, ob die scharfen Emissionsbanden, beispielsweise die des Oligoklas und des Zirkonoxyds, sich wie Spektrallinien oder wie einen beträchtlichen Teil des Spektrums umfassende breite Banden verhalten, oder nicht. Wenn sich die beobachteten Banden wie Emissionslinien eines Gases in einer Vakuumröhre verhalten, so muß, wie ich früher nachgewiesen habe [2]), die Emission der zugeführten Energie proportional sein. Der Umstand, daß das Maximum mit steigender Temperatur nicht wandert ist ein starker Beweis für die spektrale Reinheit der Emissionsbanden, z. B. bei 2,9 μ und bei 4,3 μ, und daraus folgt eine direkte Proportionalität zwischen Emission und Energieverbrauch. Wenn die Banden unreine Spektrallinien sind, so kann das Emissionsvermögen dem Energieverbrauch nicht proportional sein, weil das Intensitätsmaximum wegen der verschieden raschen Intensitätszunahme der verschiedenen Teile der Bande infolge des dämpfenden Einflusses der verschiedenen

1) Coblentz, Bull. Bur. Stand. 5, 159, 1908.

2) Coblentz, Investigations of Infra-red Spectra, II. Publication No. 35, Carnegie Institution of Washington, 1905.

Frequenzen der schwingenden Teilchen wandern muß. Bislang war die spektrale Verteilung der strahlenden Energie als Funktion des Energieverbrauchs nicht erörtert worden, und es war daher nötig, die isochromatische Strahlung einer Substanz zu untersuchen, deren Strahlungsgesetze bekannt sind. Das Kriterium für die Beurteilung, ob die scharfen Emissionsbanden den Emissionslinien eines Gases ähnlich sind oder der komplexen und stark gedämpften Emission eines festen Körpers, beispielsweise des Platins, beruht auf dem Verhalten der Kurven für die isochromatische Strahlung: Diese sind für ein Gas gerade Linien, für Platin dagegen sind sie unbekannt und müssen in der vorliegenden Untersuchung erstmalig bestimmt werden.

Zuallererst empfiehlt es sich, einige der Vorstellungen von der Natur des Mechanismus zu betrachten, durch den die Wärmeenergie innerhalb des Strahlers in strahlende Energie umgewandelt wird. Nach Ansicht von Stark[1]) und anderen Forschern rührt das kontinuierliche Spektrum von Zusammenstößen der freien Elektronen mit den Molekülen oder mit den positiven Ionen her, während die Emissionsbanden von der inneren Schwingung des positiven Ions (des „Atomions") herrühren. Die Umwandlung der Wärmeenergie im positiven Ion in strahlende Energie ruft ein diskontinuierliches Spektrum hervor. Die Änderung der Wärmeenergie des freien Elektrons in strahlende Energie ruft ein kontinuierliches Spektrum hervor[2]), das dem Kirchhoffschen Gesetze folgt.

Wie bereits erwähnt, emittiert ein vollkommener Strahler, wenn auch in noch so geringem Betrage, Energie aller Wellenlängen, einerlei, wie hoch seine Temperatur über dem absoluten Nullpunkte liegen mag[3]). Das permanente Leitvermögen in Metallen deutet auf eine permanente Ionisation hin; sie müssen sich daher in ihrer Emission wie der vollkommene Strahler verhalten. Die isochromatischen Energiekurven müssen daher alle im Anfangspunkte der Energieachse beginnen, und sie können, wie wir alsbald zeigen werden, eine doppelte Krümmung haben. Andererseits ist es eine ganz bekannte Eigenschaft der Spektrallinien, daß die zur Erregung erforderliche Energie für verschiedene Linien verschieden ist, unabhängig von der Wellenlänge. Es liegt außerhalb des Zweckes der vorliegenden Arbeit, die Frage zu erwägen, ob bei einer unendlich kleinen Steigerung der Temperatur über den

1) Stark, Ann. d. Phys. (4) **14**, 506, 1904. — Eine Übersicht über diese Theorien kann man in Carnegie Publication No. 35, 325, 1905 finden.

2) Stark, Phys. Zeitschr. 8, 918, 1907.

3) Drude, Lehrbuch der Optik, S. 452.

absoluten Nullpunkt irgendwelche Spektrallinien emittiert werden, oder nicht. Wenn nämlich, wie man allgemein annimmt, keine Dämpfung stattfindet, muß das Emissionsvermögen in dem ganzen Temperaturbereich der Energiezufuhr proportional sein. Es scheint ganz festzustehen, daß Spektrallinien erst dann emittiert werden, wenn die Temperatur des Gases um einen endlichen Betrag über den absoluten Nullpunkt gesteigert worden ist [1]). Je kleiner also der Strahlungskoeffizient ist, um so höher muß die Temperatur gesteigert werden, um Emission zu verursachen [2]).

Nach diesen Betrachtungen scheint es, daß die Emission einer Spektrallinie dem Energieverbrauch proportional ist, und daß, da zu ihrer Erregung ein endlicher Energiebetrag zugeführt werden muß, die isochromatische Energiekurve die Energieachse in einigem Abstande von ihrem Anfangspunkte schneiden muß.

Die hier besprochenen Substanzen müssen eine Art oder beide Arten spektraler Energieverteilung haben, einmal infolge der in gewissem, wenn auch noch so kleinen Maße vorhandenen allgemeinen Absorption, die zu einem kontinuierlichen Spektrum Veranlassung gibt, und zweitens infolge der Banden selektiver Absorption, die zu Emissionsbanden Veranlassung geben. Es ist daher von Interesse, ihre isochromatischen Strahlungskurven zu untersuchen und das Emissionsvermögen als Funktion des Energieverbrauchs darzustellen, statt, wie bisher, als Funktion der Temperatur. Wenn man die Isochromaten des Emissionsvermögens als Funktionen der Temperatur zeichnet, so ist es überflüssig, Korrektionen für die Spaltbreite anzubringen, es sei denn, daß man verschiedene Isochromaten des Emissionsvermögens als Funktionen des Energieverbrauchs vergleichen will; dann ist es notwendig, alle Beobachtungen auf dieselbe Bolometerempfindlichkeit zu reduzieren, sowie Korrektionen für die Spaltbreite anzubringen, um das Emissionsvermögen auf einen gemeinsamen Anfangspunkt zu beziehen. Wenn die Wellenlängen zweier Isochromaten nahe beieinander liegen, wie

---

1) B. Davis (Phys. Rev. **20**, 145, 1905) weist nach, daß die Energie, die erforderlich ist, um ein Molekül zu ionisieren, von der Größenordnung $5{,}10^{-12}$ Erg ist. Siehe auch die Arbeiten von Townsend, Phil. Mag. (6) **1**, 209, 1901; und von Nutting, Astrophys. Journ. **21**, 404, 1905.

2) Stark (Phys. Zeitschr. 8, 919, 1907) berechnet, daß, um die D-Linien infolge Zusammenstoßes bewegter Natriumionen zur Emission zu bringen, diese eine kinetische Energie von mehr als $3{,}2 \cdot 10^{-10}$ Erg haben müssen, während der Stoß des negativen Elektrons eine Emission der D-Linien bei einer kinetischen Energie von weniger als 10^{-11} Erg verursachen würde.

beispielsweise $\lambda = 1{,}804\ \mu$ und $\lambda = 1{,}968\ \mu$ in Fig. 12, so ist der Fehler, den man bei der Bestimmung des Energieverbrauchs (ohne Korrektion für die Spaltbreite) beim Schnittpunkt zweier Isochromaten begeht, kleiner als 3 v. H. und ließe sich noch kleiner machen, wenn man zwei Wellenlängen wählen würde, welche noch näher beieinander liegen.

Es ist natürlich unmöglich, den wahren Energieverbrauch in kurzen Fäden zu bestimmen, und zwar infolge der Verluste durch Leitung an den Enden und durch Konvektion; daher ist die wirklich zugeführte Energie, besonders bei hohen Temperaturen, vermutlich größer als die hier angegebene. Das kann jedoch keinen Einfluß auf die Folgerungen haben, die aus den Isochromaten zu ziehen sind, denn der Fehler in dem beobachteten Energieverbrauch muß alle Isochromaten gleichmäßig berühren, während bei den sogleich zu erwähnenden Ergebnissen die Isochromaten für die verschiedenen Wellenlängen in verschiedener Weise beeinflußt sind. Das scheint ein bündiger Beweis dafür zu sein, daß die Ursache nicht in mangelnder Kenntnis der zugeführten Energie zu suchen ist (dadurch würde eine noch größere Krümmung der Isochromate gegen die Energieachse hervorgerufen werden), sondern in einer Veränderung des Emissionsvermögens bei Änderung des Energieverbrauchs.

Die vorliegenden Ergebnisse lehren folgendes. Wenn bei festen Körpern, die ein ziemlich glattes kontinuierliches Emissionsspektrum haben, das Emissionsmaximum, E_{max}, sich nach der Seite der kurzen Wellenlängen hin verschiebt, so krümmen sich die Isochromaten dicht bei der Wellenlänge λ_{max} für E_{max} und für kürzere Wellenlängen plötzlich aufwärts (von der Energieachse weg), und nachdem E_{max} über diese Wellenlängen hinausgerückt ist, so daß die Isochromaten auf der langwelligen Seite von λ_{max} (entsprechend E_{max}) liegen, so schlägt ihre Krümmung in die entgegengesetzt gerichtete um. Mit anderen Worten: Es tritt ein Wendepunkt ein, wenn die Wellenlänge der Isochromate mit λ_{max} identisch ist. Die Deutung hierfür finden wir naturgemäß in der bekannten Eigenschaft der spektralen Emission des vollkommenen Strahlers sowie der Metalle, deren Emissionsvermögen bei kurzen Wellenlängen mit steigender Temperatur schneller zunimmt als bei großen Wellenlängen, was die Wanderung des Emissionsmaximums zur Folge hat.

Die eben erwähnte doppelte Krümmung kommt in Fig. 11 bei der isochromatischen Strahlungskurve des Platins für $2{,}752\ \mu$ gut zur Anschauung. Die Isochromate für $3{,}578\ \mu$ hat nur eine einzige (abwärts

gerichtete) Krümmung, da die Temperaturen alle höher waren als die, welche erforderlich ist, damit λ_{max} gleich 3,578 μ oder größer wird.

Der Platinstreifen maß $50 \times 1{,}5 \times 0{,}02$ mm und befand sich in einer ausgepumpten Glaskugel mit einem Fluoritfenster; demnach sind die Verluste durch Konvektion gering. In dieser Figur schneiden sich die Kurven für die Wellenlängen $\lambda = 1{,}804\ \mu$ und $\lambda = 1{,}968\ \mu$ ungefähr bei 3,0 Watt, ein Zeichen dafür, daß das Maximum der Energiekurve zwischen diesen beiden Wellenlängen liegt, während die Temperatur etwa 1100^0 C beträgt. Unter Zugrundelegung dieser beiden

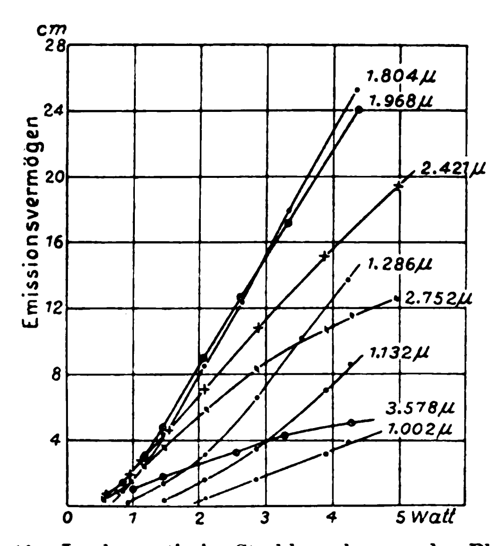


Fig. 11. Isochromatische Strahlungskurven des Platins.

Wellenlängen kann man λ_{max} für die Energiezufuhr aus der von Paschen angegebenen Gleichung (1) berechnen.

Wenn wir, den gewöhnlichen Annahmen [1]) folgend, die einzelnen Linien als einen Teil einer Energiekurve ansehen, die man erhält, wenn man die Einhüllende durch die höchsten Punkte der einzelnen Emissionsbanden zeichnet, so muß das Maximum der Einhüllenden mit zunehmendem Energieverbrauch nach den kurzen Wellenlängen hin wandern, und die Neigung der Isochromaten muß jener der Isochromaten des Platins — Fig. 11 — ähnlich sein. Man kann sich schwer vorstellen, wie das bei einzelnen Spektrallinien möglich ist, die zu ihrer Erregung die Aufwendung einer gewissen Energiemenge erfordern.

1) Kayser, Handbuch der Spektroskopie 2, 59, 245, 331.

Der Umwandlung der Emissionskurven des Nernstschen Glühkörpers aus einem diskontinuierlichen in ein kontinuierliches Spektrum haben wir bereits weiter oben kennen gelernt. Durch sie wird dieser eben erwähnte Enveloppentypus der Energiekurve veranschaulicht. Es erscheint aber wahrscheinlicher, daß dies von dem schnellen Anwachsen der allgemeinen Emission der zwischenliegenden Frequenzen herrührt, die im Verein mit einer zweifelhaften Verbreiterung der Emissionsbande die selektive Emission bei hohen Temperaturen verwischt. In Fig. 12 ist eine Reihe von Isochromaten für einen 1,4 cm langen und 1,4 mm im Durchmesser dicken Nernstkörper für 110 Volt wiedergegeben. Der Strom wurde von einem 2000 Volt-, 600 Watt-Umformer in einem 110 Volt-Stromkreise geliefert. Die Energiezufuhr wurde mit Hilfe von Widerständen im Primärkreise geregelt. Die Spannung wurde mit einem elektrostatischen Voltmeter mit mehreren Meßbereichen bestimmt. Die (nicht auf Spaltbreite und Bolometerempfindlichkeit korrigierten) Kurven für den intensivsten Teil des Spektrums durchlaufen eine doppelte Krümmung und erhalten dadurch das allgemeine Aussehen der Kurven für Platin. Das normale Brennen geschieht bei 80 Watt, und oberhalb dieses Punktes scheinen die Isochromaten eine leichte Zunahme der Krümmung zu zeigen. Der Schnitt der Kurven für die Wellenlängen $\lambda = 1{,}206\ \mu$ und $\lambda = 1{,}633\ \mu$ bei 73 Watt (bei etwas mehr, wenn man die Korrektion für die Spaltbreite anbringt) zeigt, daß das Maximum der spektralen Energiekurve bei diesem Kraftverbrauch, wie früher beobachtet worden, zwischen diesen beiden Punkten liegt. Dieses Verfahren, die Lage des Maximums zu bestimmen, beseitigt die Korrektion für die Spaltbreite und bildet eine unabhängige Bestätigung der früheren Beobachtungen, nach denen das Maximum der Energiekurve bei normalem Brennen (mit 80 Watt) nicht bei so kurzen Wellenlängen liegt, wie frühere Forscher beobachtet hatten. Dem liegt natürlich die Annahme zugrunde, daß die Glühkörper aus demselben Material waren (s. die Kurve *b* der Fig. 8 für andere Substanzen), dessen Grundlage Zirkonoxyd mit einem geringen prozentischen Zusatz von Oxyden des Cers, des Thoriums oder des Yttriums bildet.

In der Nummer 35, Seite 318, der Carnegie Publications ist dargetan worden, daß bei der Strahlung von Vakuumröhren die Intensität der Emissionslinien dem Energieverbrauche proportional ist. Die bei dieser Gelegenheit gewonnenen Kurven für den Zusammenhang zwischen der Stromstärke und dem Emissionsvermögen einer Linie des Emissionsspektrums sind gekrümmt, weil für die Entladung in der Vakuumröhre das Ohmsche Gesetz nicht gilt. Für die vorliegende Untersuchung

standen Instrumente zur Verfügung, um den Energieverbrauch messen zu können; die Kurve mußte demnach eine Gerade sein, vorausgesetzt,

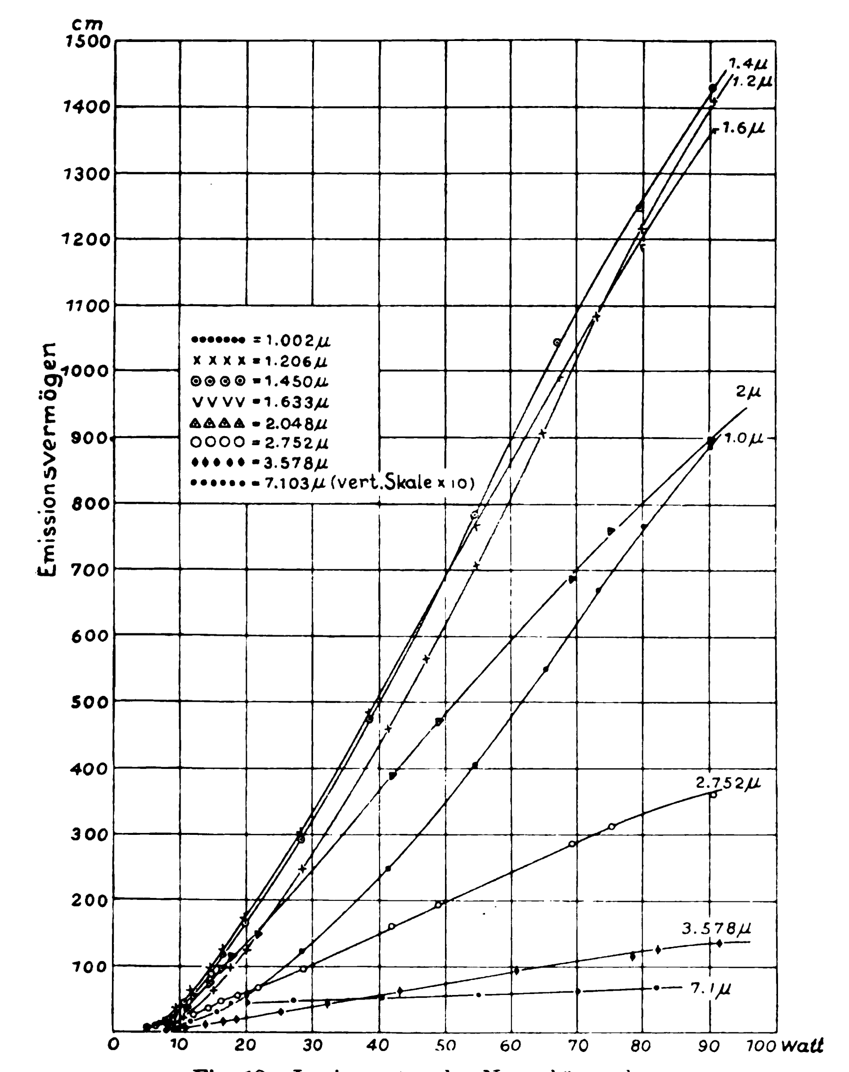


Fig. 12. Isochromaten des Nernstkörperchens.

daß die emittierte Energie auf getrennte Linien verteilt ist. Als typischen festen Körper mit selektiver Strahlung wählte ich Oligoklas wegen seiner scharfen Emissionsbanden sowie wegen seiner homogenen

Beschaffenheit. Ich stellte in der Knallgasflamme einen Stab von 2,5 cm Länge und 2,1 mm Durchmesser her. Den Spalt des Spektrometers verkürzte ich bis auf 5 mm, so daß nur der Strahlung von ungefähr 5 mm aus dem mittleren Teile des Stabes, der vollkommen glasklar und blasenfrei war, der Eintritt in das Spektrometer gestattet war. Bei den höchsten Temperaturen zeigte dieser mittlere Teil eine eigentümliche schwach weiße „Thermolumineszenz", ähnlich der intensiv weißen, die Quarz aufweist, wenn er in der Knallgasflamme erhitzt wird[1]). Der Stab war an den Enden verdickt, um innere Reflektion der Strahlung an den Platinzuführungen zu vermeiden. Die Enden der 0,3 mm starken Platinzuführungen im Innern des Glasstabes waren rotglühend. Der Stab war bei der höchsten Energiezufuhr, 29,4 Watt, viskos und ließ auf eine Temperatur von mindestens 900° bis 1000° schließen; aber außer dem bereits erwähnten verschwommenen weißen Schimmer, der in ausgesprochenem Gegensatz zu der Strahlung seitens der Platinelektroden steht, wurde weiter kein Licht emittiert. Ein ähnliches Beispiel findet sich bei Wood angegeben[2]). Dort wird mitgeteilt, daß Natriumsulfat, das in einer Platinschlinge in einer Gebläseflamme erhitzt wird, nur wenig Licht aussendet, obwohl der Draht lebhaft glüht.

In Fig. 13 sind die isochromatischen Emissionskurven des Oligoklas bei den Wellenlängen 2,048 μ, 2,905 μ, 4,445 μ und 6,082 μ für verschiedene Werte des Energieverbrauches wiedergegeben. Die Kurven beziehen sich auf einen und denselben Stab unter gleichen Verhältnissen in bezug auf Galvanometerempfindlichkeit und Abstand des Strahlers vom Spalt und sind für die Spaltbreite korrigiert. Wie man bemerkt, ist die Änderung des Emissionsvermögens der zugeführten Energie proportional, gerade wie bei Gasen. Um eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu erhalten, muß, gerade wie bei festen Körpern, die kontinuierliche Spektren emittieren, die Intensität der Emission bei den kurzen Wellenlängen schneller wachsen als bei den langen. Die Isochromate für $\lambda = 2,048\ \mu$ weicht nur etwas weniger von der Normalen ab als die für $\lambda = 6,082\ \mu$. In diesem Spektralgebiete besteht eine schwache allgemeine Absorption, während die übrigen Wellenlängen die Maxima selektiver Emissionsbanden (Absorptionsbanden) sind, und die der Emissionskonstanten α eines vollkommenen Strahlers entsprechende Größe ist möglicherweise für die beiden Strahlungsarten,

1) Coblentz, Phys. Rev. 29, 561, 1909.
2) Wood, Optics, S. 457.

die man bei dieser Substanz findet, verschieden, dementsprechend, was man gewöhnlich als „allgemeine“ und „selektive“ Absorption bezeichnet. Möglicherweise unterliegt die Isochromate für 2,048 μ einer plötzlichen Änderung und krümmt sich bei einer höheren Temperatur scharf aufwärts. Dasselbe gilt für die Isochromate des Platins bei 1 μ. Es scheint nämlich, daß sich die Intensität der Emission bei 2,048 μ plötzlich ändern muß, es sei denn, daß Oligoklas von den übrigen untersuchten Substanzen gänzlich verschieden sei. Oligoklas emittiert

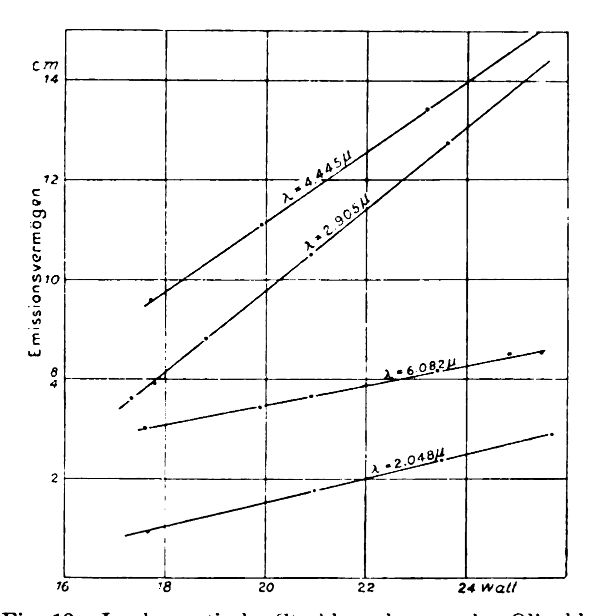


Fig. 13. Isochromatische Strahlungskurven des Oligoklas.

nämlich, wie die übrigen, in der Knallgasflamme ein intensives weißes Licht.

Beim Oligoklas ist es nicht möglich, die Lage des Maximums der Einhüllenden durch den Schnittpunkt der Isochromaten, falls man ihn überhaupt bestimmen kann, so genau festzulegen. Die Linien zeigen nämlich kein Bestreben, sich zu krümmen, wie beim Platin, trotz der nahezu gleichen Temperatur. Durch Extrapolation der Isochromaten für 2,9 μ und für 4,4 μ ermittelt sich der Schnittpunkt bei etwa 8,5 Watt. Die maximale Emission würde danach bei ungefähr 3,5 μ liegen, also an der Stelle des Maximums eines vollkommenen Strahlers von 850° abs. (580° C). Der Oligoklas war aber bereits viskos, was

auf eine Temperatur von 900° bis 1000° C hinweist, und sein Emissionsmaximum würde bei einer viel kleineren Wellenlänge als 3,5 μ liegen müssen, was sich mit dem Schnittpunkte der Isochromaten nicht in Einklang bringen läßt. Danach würde es scheinen, daß es nicht zulässig ist, die durch die Emissionsmaxima gezogene Enveloppe als Kriterium für die Beurteilung der Temperatur einer Substanz wie Oligoklas anzusehen. Im großen ganzen scheint es, daß die allgemeine Emission, zum Unterschiede von den Banden selektiver Emission, beim Oligoklas weniger intensiv ist als bei den meisten der übrigen untersuchten Silikate. Eine derartige Substanz würde, falls sie eine hohe Temperatur aushielte, der idealen Lichtquelle am nächsten kommen. Da nämlich der Absorptionskoeffizient im ganzen Spektrum bis zu 3 μ klein ist, also bis zu der Stelle, wo in einem kontinuierlichen Spektrum die größte Energiemenge emittiert wird, so würde das Emissionsspektrum diskontinuierlich bleiben, und nur bei den höchsten Temperaturen würde die allgemeine Emission von Bedeutung werden, wo dann ein großer Betrag der ausgestrahlten Energie Wellenlängen angehören würde, die das Auge affizieren.

Zweiter Teil.

Emissionsspektren von Gasen (Flammen).

In den voraufgegangenen Abschnitten haben wir unser Augenmerk stark auf eine besondere Gattung fester strahlender Körper gerichtet, und zwar aus dem Grunde, weil man bisher allgemein angenommen hat, daß feste Körper ein kontinuierliches Spektrum aussenden. Es trifft nicht mehr zu, daß „die Spektra der festen Körper sehr wenig charakteristisch für den einzelnen Körper sind“ [1]).

Die Auffindung scharfer Emissionsbanden an festen Körpern war gänzlich unerwartet; hatte man doch angenommen, daß nur bei Gasen solche scharfe Banden bestehen könnten. Im vorliegenden Abschnitt werden wir die Emissionsspektren betrachten, die bei der Verbrennung von Gasen im Beisein veränderlicher Mengen glühender fester Kohlenstoffteilchen entstehen. Derartige Energiekurven sind in Fig. 14 wiedergegeben, und zwar bezieht sich die Kurve *a* auf die Azetylenflamme [2]), die Kurve *b* auf die Flamme der Hefnerlampe und die Kurve *c* auf die Bunsenflamme. Die Azetylenflamme liefert infolge der Gegenwart der glühenden Kohlenstoffteilchen ein intensives kontinuierliches Spektrum mit einem Emissionsmaximum bei 1,2 μ. Über dieses kontinuier-

1) Kayser, Handbuch der Spektroskopie 2, 139.

2) In der Figur ist in der Aufschrift *a* mit *b* vertauscht.

liche Spektrum ist eine intensive Emissionsbande des CO_2 mit einem Maximum bei 4,4 μ übergelagert. Die Einsenkungen der Kurve bei 1 μ bis 3 μ rühren von atmosphärischen Absorptionsbanden des Wassers und des Kohlendioxyds her. Die Hefnerflamme ist arm an sichtbarer Strahlung, und zwar wegen des Fehlens von Kohlenstoffteilchen; daher ist auch die Energiekurve bei 1 μ bis 2 μ sehr schwach. Die Emissionsbande des heißen Kohlendioxyds tritt bei 4,36 μ auf und ist ebenso intensiv wie die der Azetylenflamme.

In der Bunsenflamme (siehe Kurve *c*) wird aller Kohlenstoff verzehrt und keine leuchtende Strahlung emittiert. Die Verbrennungs-

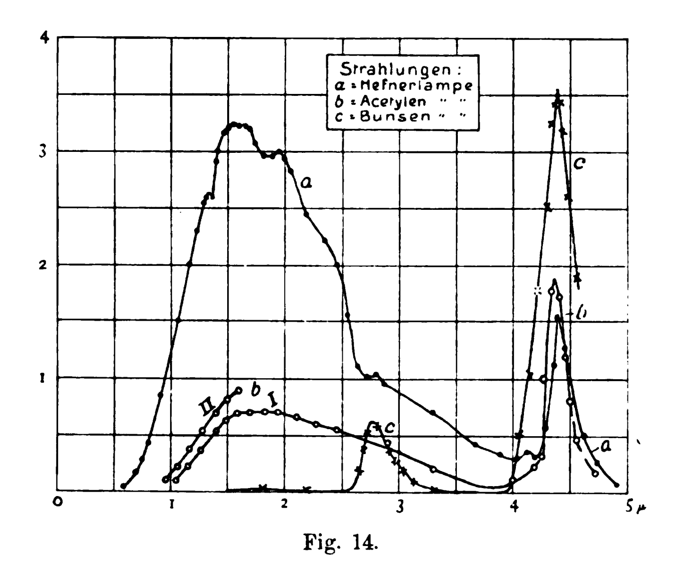


Fig. 14.

produkte sind Wasser und Kohlendioxyd. Praktisch wird die gesamte Strahlung dieser Flamme von den Kohlendioxydbanden bei 2,75 μ und 4,4 μ emittiert. In dieser Hinsicht stehen Kohlendioxyd und Aluminiumoxyd vereinzelt da. Das letztere Oxyd hat indessen noch eine weitere charakteristische Eigenschaft insofern, als bei steigender Temperatur die Bande in dem Gebiete von 1 μ bis 2 μ mit großer Schnelligkeit an Intensität zunimmt.

Die Energieverteilung im Spektrum der Azetylenflamme erfordert weitere Untersuchung, besonders bei 0,7 μ, denn es finden sich Zeichen einer selektiven Emission in diesem Gebiete, die sich mit der Qualität des Gases zu ändern scheint.

Daß die Emission der Azetylenflamme weit von jener eines vollkommenen Strahlers abweichen muß, geht aus der sehr intensiven Emissionsbande des CO_2 bei 4,4 μ hervor, die sich jener der glühenden Kohlenstoffteilchen überlagert, deren Maximum bei 1,05 μ liegt. Die Temperatur eines vollkommenen Strahlers würde 2500^0 C betragen müssen, wenn ihr Emissionsmaximum bei $\lambda = 1{,}05\ \mu$ liegen sollte.

Nichols[1]) und Blaker[2]) haben vergleichende spektrophotometrische Untersuchungen über die Spektren des Kohlefadens einerseits und des Azetylens andererseits angestellt, aus denen eine ausgeprägte selektive Emission des Kohlefadens bei 0,6 μ bis 0,7 μ hervorgeht. Man kann sich schwer vorstellen, wieso ein Strahler wie Kohle (der dem Typus zwischen Isolatoren und metallischen elektrischen Leitern angehört) von der Dicke des verwendeten Fadens eine so ungesättigte Strahlung emittieren kann. Die selektive Emission rührt vermutlich von der ungesättigten Strahlung seitens der Azetylenflamme her. Das Maximum der selektiven Emission des Azetylens liegt in der Gegend des scheinbaren Minimums, das Nichols und Blaker für festen Kohlenstoff bei 0,7 μ bis 0,72 μ gefunden haben. Es wird interessant sein, die Änderung in der Selektivität mit zunehmender Schichtdicke der Flamme zu untersuchen. Ob die selektive Emission bei 0,72 μ von einer wirklichen Emissionsbande an dieser Stelle herrührt, oder von einem durchsichtigeren Gebiet im Ultrarot, bei 0,76 μ bis 0,8 μ, bleibt noch festzustellen. Das letztere scheint wahrscheinlicher, obgleich Fehler des Spektrometers die Ursache sein können. Die von Stewart[3]) gefundenen Energiekurven für das sichtbare Spektrum steigen nicht so rasch an, wie man erwarten sollte, um ein Maximum bei 1,05 μ zu erhalten; das würde auf eine Diskontinuität bei 0,7 μ bis 0,8 μ hindeuten. Daß die Durchlässigkeit der Azetylenflamme beim Übergange aus dem sichtbaren ins ultrarote Gebiet rasch zunehmen muß, erhellt aus der geringen Größe der Radiometerausschläge im Maximum der Energiekurve, bei 1,05 μ, im Vergleich zu den großen Ausschlägen im sichtbaren Spektrum. Bei einem Nernstkörper, der bei normalem Betriebe (wegen seines geringen Reflektionsvermögens und seiner großen Dicke) einigermaßen wie ein vollkommener Strahler emittiert, würden die Ausschläge bei 1,05 μ 40 bis 50mal so groß gewesen sein wie die von Stewart beobachteten. Weitere Beispiele für das sehr rasche Anwachsen der Durchlässigkeit äußerst

1) E. L. Nichols, Phys. Rev. **13**, 65, 1901.
2) Blaker, Phys. Rev. **13**, 345, 1901.
3) Stewart, Phys. Rev. **16**, 123, 1903.

dünner Schichten von Kohle (Lampenruß) kann man in einer Arbeit von Ångström[1]) finden sowie auch in einer Untersuchung von Ladenburg[2]) über die Durchlässigkeit einer flachen Azetylenflamme und einer Hefnerflamme. Letzere war bei 0,7 μ undurchlässiger als die Azetylenflamme, während jenseits 2,5 μ beide ungefähr gleich undurchlässig waren.

Temperatur strahlender Gase.

Die Bestimmung der Temperatur strahlender fester Körper mit Hilfe des Kirchhoffschen Gesetzes der Emission und Absorption ist wegen der Zerstreuung der auffallenden Energie unmöglich. Andererseits sind Gase für solche Temperaturmessungen sehr geeignet, weil die Zerstreuung vernachlässigt werden kann, da das Reflektionsvermögen gering ist. In dieser Hinsicht erfüllen sie eine der Bedingungen eines Kirchhoffschen Strahlers, der kein Reflektionsvermögen hat. Nichtsdestoweniger ist die Schätzung von Flammentemperaturen unberücksichtigt geblieben, bis in neuester Zeit Rubens und seine Schüler es unternommen haben, dieses Problem aufzuklären. In der Tat ist im Laufe des letzten Jahres auf diesem Sondergebiet eine ungewöhnliche Tätigkeit entfaltet worden. Die dabei verwandten Methoden bestehen darin, das Absorptionsvermögen des Gases für eine bestimmte Wellenlänge, beispielsweise 4,4 μ bei der Bunsenflamme, zu messen und das Emissionsvermögen zu beobachten. Das Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers bei derselben Wellenlänge und bei verschiedenen Temperaturen wird gleichfalls beobachtet. Diese drei Größen reichen zur Bestimmung der Flammentemperatur hin.

Ladenburg[3]) war einer der ersten, welche die Temperaturen von Flammen nach radiometrischen Methoden bestimmten. Er ermittelte das Reflektionsvermögen und das Absorptionsvermögen der Hefnerlampe und der Azetylenflamme. Er ermittelte ferner die spektralen Energiekurven dieser Flammen. Er dividierte dann die Emission für jede einzelne Wellenlänge durch die Absorption und erhielt so die Energiekurve der „geschwärzten Flamme“. Dabei rückte das beobachtete Energiemaximum der Hefnerlampe von 1,54 μ nach 1,75 μ, während das Maximum der Azetylenflamme von 1,2 μ nach 1,39 μ rückte. Mit Hilfe der Gleichung

$$\lambda_{\max} T = 2940$$

---

1) Kn. Ångström, Wied. Ann. **36**, 717, 1889.
2) R. Ladenburg, Phys. Zeitschr. 7, 697, 1906.
3) R. Ladenburg, Phys. Zeitschr. 7, 697, 1906.

ergab sich die Temperatur der glühenden Teilchen in der Hefnerlampe zu 1405° C und die jener in der Azetylenflamme zu 1842° C.

Kürzlich hat Becker[1]) die Temperatur der Hefnerlampe auf Grund vergleichender spektrophotometischer Messungen im sichtbaren Spektrum bestimmt. Er fand die Temperatur der Kohleteilchen zu 1395° C.

Die Temperatur der Bunsenflamme ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Sie stimmen alle dahin überein, daß es möglich ist, im heißesten Teile der Flamme dünne Platindrähte zu schmelzen. Es ist naturgemäß eine sehr unbestimmte Ausdrucksweise, wenn man von der Temperatur einer von Kohleteilchen freien Gasflamme spricht, und die Strahlungsmethoden müssen daher eine mittlere Temperatur angeben. Waggener[2]) benutzte Thermoelemente von verschiedener Dicke und wies mit ihrer Hilfe nach, daß die Temperatur in den verschiedenen Teilen der Bunsenflamme um mehrere hundert Grad verschieden ist. Vor kurzem hat Schmidt[3]) eine spektroradiometrische Untersuchung der Temperatur der Bunsenflamme ausgeführt. Er bestimmte, wie üblich, die Emission und Absorption der Flamme und verglich sie mit der Emission eines schwarzen Körpers von bekannter Temperatur. Zu diesem Zwecke legte er eine Reihe von Isochromaten eines schwarzen Körpers bis zu 1000° fest und extrapolierte auf höhere Temperaturen. Die Mitte der Flamme befand sich auf einer Temperatur von 1600° C, während sich der äußere Rand auf 1800° C befand und eine mittlere Temperatur von 1640° C herrschte. Zu weiterer Kontrolle benutzte er die geistreiche Methode von Nernst und Berkenbusch[4]), die ihr Thermoelement so lange erwärmten, bis die durch Strahlung verlorene Wärme durch die auf elektrischem Wege zugeführte Wärme kompensiert wird.

Die Strahlung und Temperatur der Bunsenflamme wurden ferner von Bauer[5]) untersucht. Bauer verwandte die Reststrahlen von Flußspat, deren Wellenlänge 25,5 μ beträgt, und fand die mittlere Temperatur zu $1760^0 \pm 50^0$ C. Er brachte verschiedene Salze in die Flamme und fand, daß das Emissionsvermögen für Reststrahlen sich dadurch um weniger als $^1/_{500}$ seines Wertes änderte. Die höchste Temperatur betrug 1850° C und die niedrigste 1660° C.

---

1) A. Becker, Ann. d. Phys. (4) **28**, 1017, 1909.
2) Waggener, Wied. Ann. **58**, 597, 1896.
3) H. Schmidt, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 87, 1909.
4) Nernst und Berkenbusch, Wied. Ann. **67**, 649, 1899.
5) E. Bauer, C. R. **147**, 1397, 1908.

Bauer[1]) beobachtete ferner die Temperatur der Knallgasflamme nach der eben beschriebenen Methode. Die von ihm beobachtete Temperatur betrug 2240 ° C.

Die Schätzung der Temperatur von Gasen in Vakuumröhren wird weiter unten besprochen werden. Wir werden dann sehen, daß die mutmaßliche Temperatur der Gasteilchen in ihnen von der Größenordnung 6000 ° C ist.

Emissionsspektren des Lichtbogens.

Die Energieverteilung in Bogenspektren erfolgt in scharfen Linien, die oft einem schwachen Hintergrunde übergelagert sind. Das etwa vorhandene kontinuierliche Spektrum stammt von den Elektroden. Das zeigt sich deutlich beim Kohlebogen. Der reine Kohledampf (Graphitdampf) emittiert intensive Banden im Violett und Ultraviolett, während die heiße Elektrode ein kontinuierliches Spektrum liefert. Metallische Verunreinigungen, gleichviel ob zufällige oder absichtlich eingeführte, wie bei der neuesten Form der „Flammenbogen", verleihen dem Bogenlichte eine Farbe und erhöhen die Leuchtkraft. Die Bogenspektren der Metalle sind durch eine Gruppe starker Emissionslinien unmittelbar jenseits des sichtbaren Spektrums charakterisiert, wie in dem Spektrum des Kaliums, Fig. 15, zu sehen ist; auf diese folgt eine schwache Emission bei 2 μ bis 3 μ. Unter Verwendung einer großen Dispersion ist es neueren Forschern möglich gewesen, die schwache kontinuierliche Emission in getrennte Linien zu zerlegen. Die Bande bei 4,55 μ hat sich als allen Spektren von Metallen im Kohlebogen gemeinsam herausgestellt und rührt von Kohlendioxyd her. Die Bedeutung der Ergebnisse dieser Beobachtungen liegt in den Aufschlüssen die sie über die mutmaßliche Temperatur der Metalldämpfe geben. Da die meisten der intensiven Linien dicht an das sichtbare Spektrum herangerückt sind, analog den Beobachtungen an Oxyden und sonstigen Strahlern, wo die Emissionslinien bei den kurzen Wellenlängen mit steigender Temperatur erscheinen, so schließt man, daß in den Metalldämpfen im Kohlebogen eine Temperatur von ungefähr 3000 ° C erreicht wird. Es ist wichtig, zu bemerken, daß in allen bisher untersuchten Fällen die stärksten Emissionslinien der Metallbogenspektren dicht jenseits des Rot, bei etwa 1 μ, auftreten. Man wird alsbald ersehen, daß in Funkenspektren das Emissionsmaximum im Ultraviolett auftritt.

1) E. Bauer, C. R. 148, 1756, 1909.

Snow[1]) war der erste, der die Beobachtungen über Bogenspektren von Metallen ins Ultrarot ausdehnte. Er verwandte ein Quarzprisma, und es entstand somit die Frage, ob das Fehlen starker Emissionslinien jenseits 1,5 μ auf Absorption im Prisma beruhte. In der Absicht, dieses Problem zu lösen, habe ich die Arbeit wieder aufgenommen[2]) und dabei ein Steinsalzprisma und ein Spiegelspektrometer benutzt. Ich habe gleichfalls die intensivsten Linien in der Gegend von 1 μ gefunden. Das Radiometer war nicht sehr empfindlich, während die Dispersion nicht ausreichte, um die schwache Strahlung bei 2 μ bis 3 μ aufzulösen. Ich habe deshalb keinen systematischen Ver-

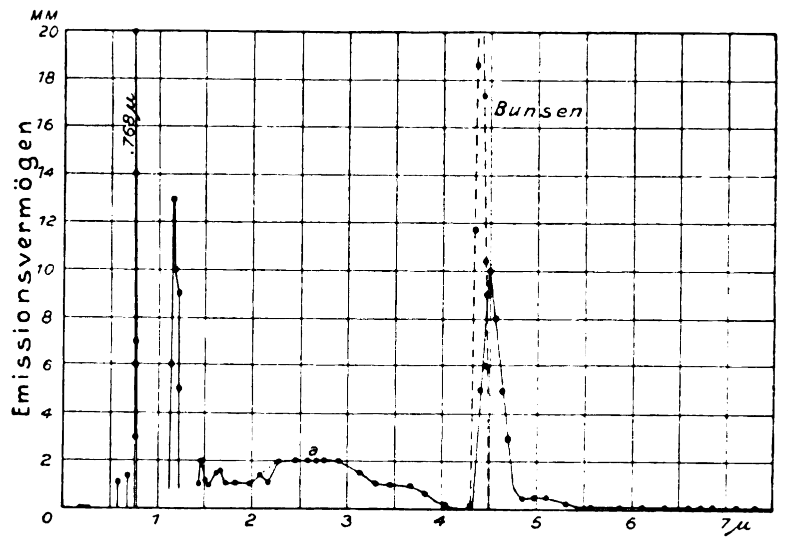


Fig. 15. Emissionsspektrum des Kaliums.

such gemacht, das Gebiet bei 2 μ bis 3 μ zu untersuchen und durch die wenigen vereinzelten Beobachtungen eine glatte Kurve gezogen, obschon in einigen wenigen Fällen Anzeichen für das Vorhandensein schwacher Banden vorlagen. Diesen Gegenstand hat Moll[3]) unter Verwendung eines empfindlicheren und selbstregistrierenden Galvanometers gründlicher untersucht. Seine Dispersion war fast zweimal so

1) Snow, Phys. Rev. **1**, 35, 1893.

2) Coblentz, Publ. Nr. 35, 1905 und 97, 1908, Carnegie Institution of Washington. — Phys. Rev. **22**, 1, 1906.

3) Moll, Diss. Utrecht 1907.

groß wie meine. Es gelang ihm, die Strahlung bei 2 μ bis 4 μ in getrennte Banden zu zerlegen, wie sie in Fig. 16 zu sehen sind, wo das prismatische Spektrum des Natriums abgebildet ist. Der selbstregistrierende Apparat leistete bei der Aufnahme dieses Spektralgebietes, was physische Ausdauer kaum zu leisten gestattet haben würde. Moll hat indessen bei seiner Diskussion den Punkt nicht getroffen,

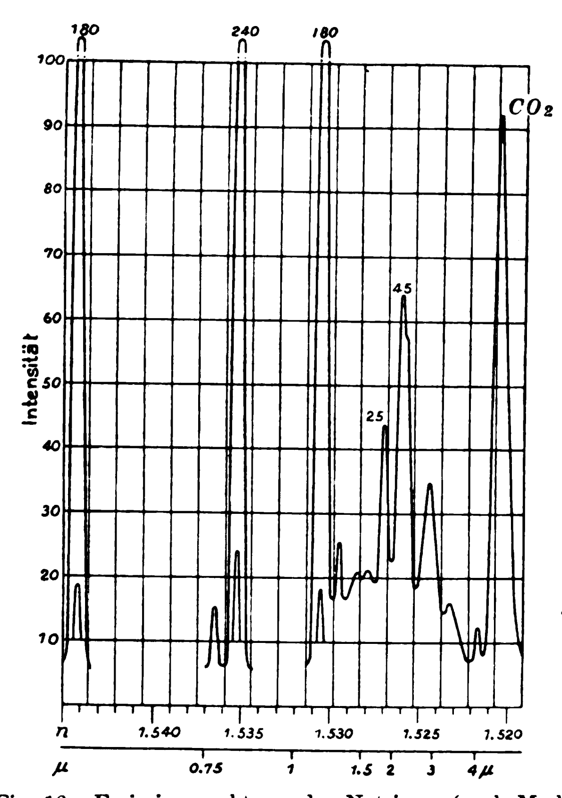


Fig. 16. Emissionsspektrum des Natriums (nach Moll).

den ich betont habe, daß nämlich, ob nun das Spektrum bei 2 μ bis 4 μ ein Komplex kleiner Emissionsbanden ist oder nicht, die Banden bei 0,76 μ bis 1 μ die intensivsten im ganzen Spektrum sind, aller Wahrscheinlichkeit nach ein Zeichen dafür, daß eine weit höhere Temperatur herrscht als für den Fall herrschen würde, daß die Emissionsbanden bei 2 μ bis 4 μ die intensiveren wären (vorausgesetzt, daß die Strahlung rein thermal ist). Dies geht aus den Fig. 6 und 7 deutlich hervor.

Bei allen Beobachtungen von Metallen oder Metallsalzen im Kohlebogen wurde eine starke Emissionsbande bei 4,55 μ gefunden, die in dem von Salzen freien Kohlebogen, wenn überhaupt beobachtbar, jedenfalls sehr schwach ist. Ich habe Beobachtungen an Bogen angestellt und dabei Elektroden aus dem reinsten erhältlichen Graphit verwendet. Bei geringer elektrischer Stromstärke fand sich, wie gewöhnlich, eine Emissionsbande; wenn ich aber eine Stromstärke von mehr als 8 Ampere benutzte, konnte ich keine Bande entdecken[1]). Das scheint beachtenswert zu sein und verlangt weiter untersucht zu werden; es ist nämlich schwer einzusehen, wieso das gänzliche Fehlen von Emissionsbanden des CO_2 oder CO durch Dissoziation erklärt werden kann.

Mit Hilfe der Photographie ist das Gebiet bei 1 μ gleichfalls untersucht worden. Einer der erfolgreichsten Beobachter, die sich der Photographie bedienten, war Lehmann[2]); ihm gelang es, die Beobachtungen bis auf 1,7 μ auszudehnen.

Der Quecksilberlichtbogen ist dem Bogen anderer Metalle ähnlich. Er besitzt mehrere kleine Emissionsbanden bei 1 μ, so daß das Verhältnis seiner Lichtstrahlung zu seiner Gesamtstrahlung recht hoch ist. Das ultrarote Emissionsspektrum (siehe Fig. 17) wurde zum ersten Male von Coblentz und Geer[3]) zu einer Zeit beobachtet, als das Vorhandensein ultraroter Emissionsbanden von Metallen noch angezweifelt wurde. Wir verwandten eine Aronslampe von altem Typus, die an eine Quecksilberpumpe angeschlossen war. Spätere Beobachter, namentlich Moll[4]), wie auch Paschen[5]), waren nicht imstande die in der Fig. 17 bei 1,05 μ verzeichnete Linie zu finden, die mit einer alsbald zu besprechenden Stickstofflinie gemeinsam ist, welche man in einer Vakuumröhre findet. Alle Forscher stimmen in der Lokalisierung der Linien bis zu etwa 2 μ hinaus überein. Die Kurven, die Coblentz und Geer zuerst veröffentlicht haben, sind anscheinend nicht genau gezeichnet, während die Spektrometerspalte zur Ausführung genauer Messungen zu breit war. Tatsächlich war die einzige Entschuldigung für die Veröffentlichung der Kurven, daß sie in roher Weise die Ge-

---

1) Investigations of Infra-red Spectra. Carnegie Institution of Washington, Nr. 97, 74, 1908.

2) Lehmann, Ann. d. Phys. (4) 5, 633, 1901. — Phys. Zeitschr. 5, 823, 1904.

3) Coblentz und Geer, Phys. Zeitschr. 4, 257, 1903.

4) Moll, Diss. Utrecht 1907.

5) Paschen, Ann. d. Phys. (4) 27, 537, 1908.

stalt der Energieverteilung veranschaulichten, die so ganz von der von anderen Lichtquellen her zu jener Zeit bekannten abweicht. In Fig. 17 habe ich die Kurven neu gezeichnet und dabei eine zuverlässigere Eichkurve benutzt, die ich bei späteren Arbeiten mit demselben Prisma und demselben Spiegelspektrometer verwandt habe. Die Bande bei 1,1 μ, die spätere Beobachter gefunden haben, ist ganz deutlich zu sehen, obschon sie nicht gut aufgelöst ist. Von größerem Interesse ist die Bande bei 1,05 μ, die in gut ausgepumpten Quecksilberlampen nicht aufzutreten scheint. Diese Bande wird gegenwärtig genauer untersucht, und zwar mit einer Quarzröhre, die nach dem Vorgange

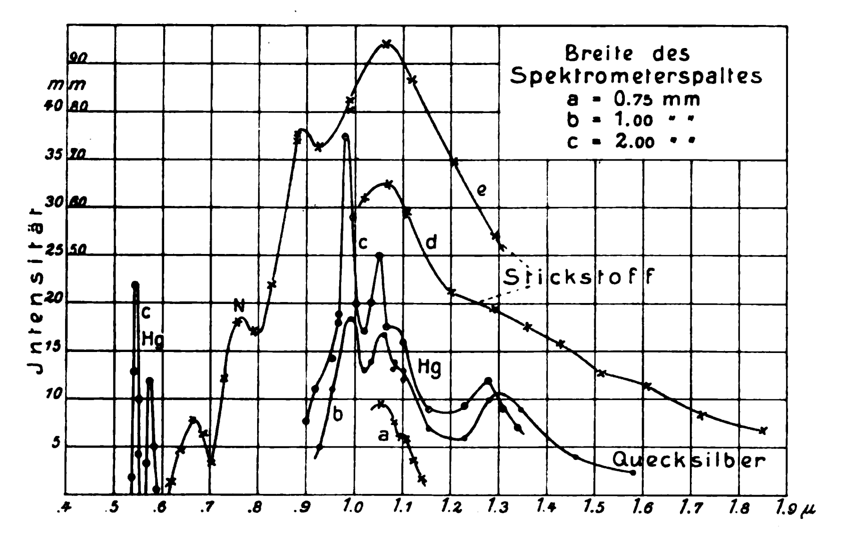


Fig. 17. Emissionsspektren des Quecksilberbogens und des Stickstoffs.

Paschens „end on“, sowie auch seitlich in der Mitte zwischen den Elektroden betrachtet wird, wie wir es ursprünglich gemacht haben. Auf diese Weise hoffen wir, die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Intensitätsunterschiede aufzuklären, die vielleicht auf Temperaturunterschieden beruhen dürften, wie man sie bei den Oxyden findet (vgl. die Fig. 6, 7, 8).

Eine zweite Arbeit über ultrarote Emissionslinien hat Paschen kürzlich veröffentlicht[1]). Paschen hat hier (wie in der früheren Arbeit) ein ebenes Gitter und Hohlspiegel benutzt. Die Dispersion und

1) Paschen, Ann. d. Phys. (4), **29**, 625, 1909.

die Auflösung waren weit größer als die früher angewandten, und es ergaben sich viele feine Linien in dem Gebiete von 1,5 μ bis 2,5 μ. Wie in seiner früheren Arbeit bestätigte Paschen die von Ritz gefundenen Beziehungen zwischen den Spektralserien. Ohne mich auf eine Kritik einlassen zu wollen, muß ich doch sagen, daß diese neueste Arbeit mit unstetigen Galvanometern und unvermeidlich breiten Bolometern und Thermosäulen, so bewundernswert sie an sich ist, der Wiederholung und Erweiterung bedürfen wird. Diese beiden Mängel der Instrumente lassen nämlich die Deutung einiger der kleinen Einsenkungen und Unsymmetrien in seinen im ersten Teile seiner Arbeit veröffentlichten Emissionsbandenkurven etwas zweifelhaft erscheinen.

Die Energieverteilung im Spektrum der Quarzglasquecksilberlampe ist von verschiedenen Beobachtern untersucht worden. Ladenburg[1]) untersuchte das sichtbare und das ultraviolette Spektrum mit einem Quarz-Flußspat-Spektrometer mit kurzer Brennweite. Pflüger[2]) hat kürzlich unter Benutzung einer ähnlichen Apparatur eine sehr gründliche Untersuchung der Quarzglasquecksilberlampen von Heraeus bei äußerster Energiezufuhr unternommen. Die Arbeit ist deshalb besonders interessant, weil die Frage nach der Dampfdichte das Problem berührt, das für Gase in Vakuumröhren nicht gilt. Pflüger fand oberhalb einer gewissen Energiezufuhr (400 Watt) bei seinen Röhren, daß in der zweiten Nebenserie von Tripletts die Intensität der Linien nicht mehr proportional mit der Energiezufuhr wächst, daß vielmehr die Intensität der Linien größter Wellenlängen schneller wächst als jene der Linien kürzester Wellenlängen im Triplett. Hiernach scheint es, daß in einer Triplettserie die Gesetze der Wärmestrahlung nicht gelten. Pflüger fand weiter, daß in der gelben Doppellinie die Komponente, die am intensivsten ist, am wenigsten absorbiert, was dem Gesetze von Kirchhoff widerspricht. Andererseits nimmt innerhalb jeder Serie die Intensität mit abnehmender Wellenlänge ab, gerade wie dies für die kurzwellige Seite des Maximums der Energiekurven einer rein thermischen Strahlung gilt. All dies ist äußerst interessant und wichtig. Den nächsten Schritt müßte eine Untersuchung einer kleinen Menge Quecksilberdampf bilden, die in eine Quarzglasröhre eingeschlossen wäre; diese Röhre müßte unter ähnlichen Verhältnissen betrieben werden, damit man den Effekt kennen lernt, wenn kein verflüssigtes Quecksilber vorhanden ist. In diesem Zusammenhange ist eine gegenwärtig im

1) Ladenburg, Phys. Zeitschr. 5, 525, 1904.
2) Pflüger, Ann. d. Phys. (4) 26, 789, 1908.

Gange befindliche Untersuchung von Nutting und Tugman[1]) von Interesse, bei der keine Änderung im Intensitätsverhältnise gewisser Gase in Vakuumröhren beobachtet werden konnte. Nutting und Tugman benutzten zwei Heliumlampen; in der einen dieser Lampen wurde durch einen konstanten Strom eine konstante und bestimmte Intensität aufrecht erhalten, während in der anderen die Intensität zwischen dem 0,15fachen und dem 2,70fachen dieses Wertes geändert wurde. Es fanden keine Schwankungen im Helligkeitsverhältnis der roten und blauen Linien statt.

Spektren von Vakuumröhren.

Die spektralen Energiekurven der Strahlung seitens der Vakuumröhre sind von Interesse im Zusammenhange mit der käuflichen Moore-röhre für Beleuchtungszwecke. Bekanntlich wird in Vakuumröhren nur wenig Wärme entwickelt; aber, wie aus den beigegebenen Abbildungen hervorgehen wird, ist genügend ultrarote Strahlung vorhanden, um die Leuchtwirkung herabzumindern. Wie aus dem Voraufgegangenen ersichtlich geworden sein dürfte, bringen nämlich alle unsere gegenwärtigen Systeme zur Lichterzeugung eine große Menge ultraroter Strahlung hervor, die für die Beleuchtung nutzlos ist. In der Tat, mag nun die spektrale Strahlung die Gestalt einer glatten, kontinuierlichen Kurve haben, wie bei den Metallen, oder mag die emittierte Energie auf scharfe Emissionsbanden konzentriert sein, wie bei der Strahlung der Vakuumröhren, es scheint, daß die Lichterzeugung mittels thermischer Erregung stets von einer merklichen Menge strahlender Wärme begleitet wird. Bislang ist es noch nicht möglich gewesen, diese Wärmeentwicklung zu vermeiden, und vermutlich wird es nie gelingen, ehe wir einige der Geheimnisse der Feuerfliege und einiges über die Art der Fluoreszenzerregung kennen gelernt haben werden. Die meisten Gase in Vakuumröhren haben starke Emissionslinien eben im Ultrarot, bei 0,8 μ bis 1,2 μ. Die zugeführte Energie muß irgendwie wieder herauskommen, und im Spektrum des Kohlendioxyds (oder des Kohlenmonoxyds) (s. Fig. 18) ist die ultrarote Strahlung fast ganz auf die breite Emissionsbande bei 4,75 μ beschränkt. Die beiden Kurven entsprechen verschiedenem Gasdruck. Die Emissionseigenschaften dieser Bande zeigen, wie sich ergeben hat, ein Verhalten, das von dem der gewöhnlichen Spektrallinien bei der Strahlung der Vakuumröhren abweicht[2]). Es ergab sich, daß ihr Emissionsver-

1) Nutting und Tugman, Nature 8, 189, 1909.
2) Coblentz, Publ. Carnegie Inst. of Washington Nr. 35, 315, 1905.

mögen dem Druck und der Dicke der strahlenden Schicht proportional war und die charakteristischen Merkmale einer rein thermischen Strahlung aufwies. Andererseits sind die Emissionslinien der inerten Gase,

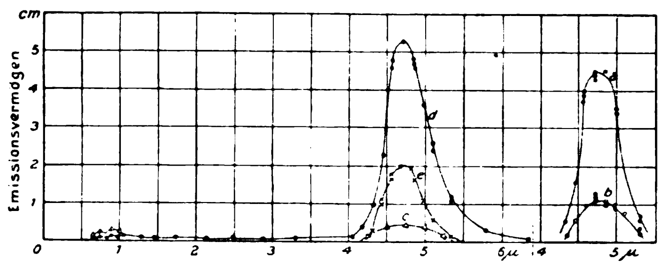


Fig. 18. Kohlensäure.

beispielsweise des Stickstoffes (s. Fig. 19) (und des Heliums) scharf, und die Emission dieser Gase hat ihr Intensitätsmaximum in der Gegend von 1 μ. Die Intensität dieser Emissionslinien ist ein Maximum

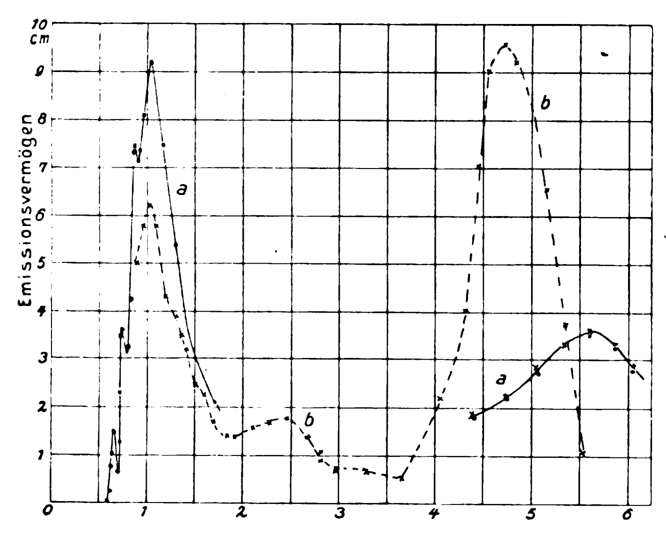


Fig. 19. Stickstoff.

bei einem bestimmten Gasdruck, und oberhalb dieses findet eine Intensitätsabnahme statt. In der Fig. 19 gibt die Kurve *b* das Energiespektrum von Stickstoff wieder, der durch Kohlendioxyd verunreinigt ist. Die Kurve *a* zeigt das Spektrum nach Entfernung des Kohlen-

dioxyds. Die charakteristische orangerote Stickstoffbande ist bei 0,66 μ sichtbar. Wie bei den früher besprochenen Lichtquellen wird eine große Menge ultraroter Strahlung erzeugt, welche die Leuchtwirkung herabmindert. Im vorliegenden Falle ist die Leuchtwirkung ein Maximum bei einem gewissen Gasdrucke. Es ist interessant, zu bemerken, daß die Lagen der ultraroten Emissionsbanden des Stickstoffes und des Kohlendioxyds zwar verschieden sind, daß sie aber breit sind und daher die Leuchtwirkung herabsetzen. Im Zusammenhange mit diesen Kurven ist eine Gegenüberstellung dieser Figur mit den Kurven für Aluminiumoxyd (Fig. 9) interessant. Wie bereits bemerkt, scheint die Lichtentwickelung notwendig von einer beträchtlichen Menge ultraroter Strahlung begleitet zu werden, selbst wenn sie nur in Gestalt von Emissionsbanden auftritt, und diese können verschiedenen Ursprungs sein, wie es bei den Stickstoffbanden bei 1 μ und bei der intensiven Kohlensäurebande bei 4,75 μ der Fall zu sein scheint. Die letztgenannte Bande bietet ein schönes Beispiel für die auftretenden Schwierigkeiten und die Unzuträglichkeiten bei dem Versuche, die ultrarote Strahlung dadurch zu untersuchen, daß man die Gesamtstrahlung nach dem Durchgange durch Absorptionsschirme mißt. Beispielsweise fand Drew[1]), daß Schwefelkohlenstoff ebenso undurchlässig für die unzerlegte Strahlung seitens einer Vakuumröhre war wie eine Wasserschicht von ähnlicher Dicke. Dies kam daher, daß der Schwefelkohlenstoff eine große Absorptionsbande gerade an der Stelle hat, wo die stärkste Emissionsbande des Kohlendioxyds auftritt, die Drew bei 4,7 μ ermittelte. Drew fand, wie Ångström vorausgesagt hatte, daß mit zunehmendem Drucke des Gasrestes die Gesamtstrahlung zunahm, während die sichtbare Strahlung abnahm.

Die Frage nach der Temperatur, welche die in den Vakuumröhren verbleibenden Gasteilchen während der elektrischen Entladung haben, hat die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher in Anspruch genommen. Die mittlere Temperatur, die man mit einem Thermoelement beobachtet, ist ungefähr 50° C. Die theoretische Temperatur beträgt für das kathodische Glimmlicht 6000° C[2]). Die Lage der intensivsten Emissionslinien bei 0,9 μ bis 1,0 μ (vgl. wegen der Verschiebung des Intensitätsmaximums mit der Temperatur die Oxyde) würde auf eine Temperatur von 3500° C bis 4000° C hindeuten. Eine zuverlässige Temperaturskala, die auf der Verschiebung der Kohlensäurebande mit

1) Drew, Phys. Rev. **17**, 321, 1903.
2) Siehe Stark, Elektrizität in Gasen.

steigender Temperatur beruht, kann dabei zur Anwendung gelangen. Wir haben eben bemerkt, daß die Kohlensäurebande mit steigender Temperatur zu längeren Wellen hinwandert, so daß sie bei Zimmertemperatur bei 4,28 μ liegt, während sie in der Hefnerkerze bei 4,36 μ, in der Bunsenflamme bei 4,4 μ, im Kohlebogen bei 4,52 μ und in der Strahlung der Vakuumröhre bei 4,70 μ bis 4,75 μ liegt. Weiter haben wir im vorstehenden gesehen, daß die Temperatur dieser Flammen jetzt recht gut bekannt ist. Wenn wir nun von diesen bekannten Temperaturen auf die der Bande der Vakuumröhren bei 4,7 μ extrapolieren, so erhalten wir 6000° C bis 6500° C für die Temperatur des Gases in der Vakuumröhre, und dies steht in keinerlei ernstem Widerspruch zu den theoretischen Ableitungen, obschon es ziemlich roh mit den Folgerungen übereinstimmt, die von der Lage der stärksten Emissionslinien bei 0,9 μ bis 1,0 μ ausgehen.

Emissionsspektren der Funkenentladung.

Die Funkenspektren der Metalle unterscheiden sich von den Bogenspektren dadurch, daß die intensivsten Emissionslinien im Ultraviolett auftreten, während bisher noch keine ultraroten Linien beobachtet worden sind. Wir haben also einen merkwürdigen Übergang des Maximums in der Energieverteilung aus dem ersten Ultrarot bei der Wärmestrahlung bei tiefer Temperatur bis ganz hinein ins Ultrarot bei der Strahlung des Bogens und der Vakuumröhren; wir haben schließlich eine vollkommene Wanderung ins Ultraviolett bei der elektrischen (hochgespannten) Funkenerregung. Es war natürlich längst bekannt, daß der Funken zwischen Metallelektroden starke Emissionslinien im Ultraviolett liefert, wie die photographische Platte zeigt. Da aber die Platte nicht für alle Wellenlängen gleichmäßig empfindlich ist, so war bisher eine Schätzung des Intensitätsverhältnisses nicht möglich.

Die Untersuchungen von Pflüger[1]) haben daher eine lang empfundene Lücke ausgefüllt. Pflüger untersuchte die Funken-Emissionsspektren zahlreicher Metalle mit Hilfe einer Thermosäule und eines Quarz-Flußspat-Spektrometers von kurzer Brennweite. Die Intensität einiger dieser Linien ist allerdings sehr bemerkenswert. Vielleicht ist dies der Fall, weil wir so sehr an den Gedanken gewöhnt sind, daß das ultraviolette Ende des Spektrums arm an Strahlung sei. Aber die Verhältnisse in den Funkenspektren (und Bogenspektren) sind von den

1) Pflüger, Ann. d. Phys. (4) 13, 890, 1904.

gewöhnlichen verschieden. Wenn wir einen Augenblick bedenken, daß die Energiezufuhr zwischen 100 und 1000 Watt beträgt, und daß diese Energie auf irgendeine Weise, wenigstens größtenteils als strahlende Energie wieder hervorkommen muß, daß weiter von der strah-

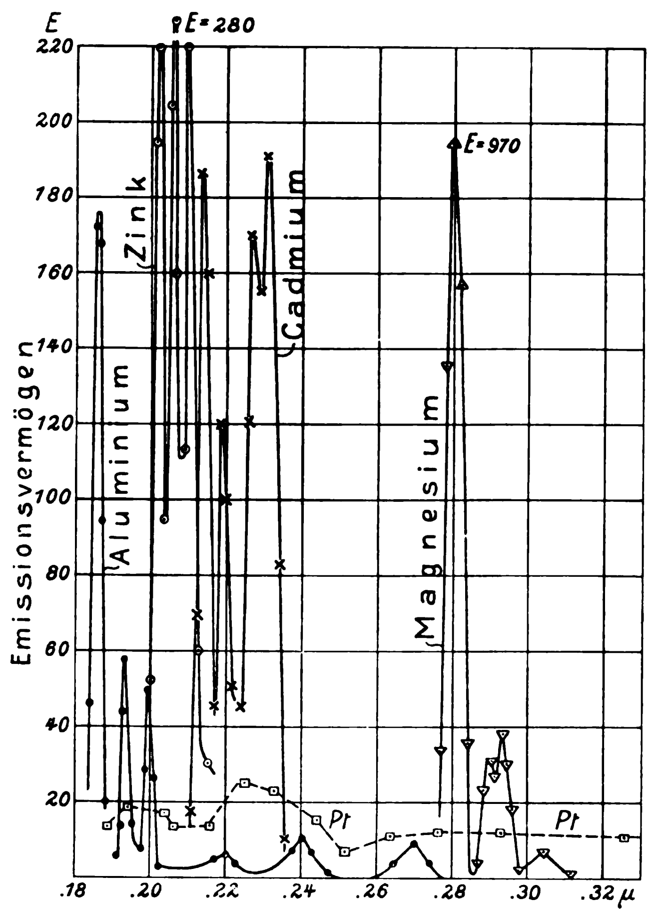


Fig. 20. Funkenspektren von Metallen (nach Pflüger).

lenden Energie nur ein kleiner Teil im sichtbaren und im ultraroten Spektralgebiete liegt, dann ist es nicht so überraschend, sie im Ultraviolett zu finden, denn dies ist außer dem der elektrischen Wellen das einzige noch übrige Gebiet des Spektrums.

In Fig. 20 habe ich unter Benutzung der von Pflüger veröffent-

lichten Angaben einige der stärksten Emissionslinien für Aluminium, Zink, Kadmium, Magnesium und Platin aufgetragen. Der Gegensatz dieser Kurven mit den in Fig. 4 wiedergegebenen spektralen Energiekurven der Metalle ist in der Tat überraschend. Wir haben nämlich weder in dem einen noch in dem anderen Falle eine sehr starke Erzeugung solcher Energie, die das Auge beeinflußt, und die ökonomische Erzeugung von Energiestrahlung solcher Frequenzen, die das Auge berühren, ist gerade das Ziel, dem alle Interessenten des Beleuchtungsproblems zustreben.

Wir haben sonach Strahler, die ein Licht aussenden, das von reichlicher Wärmeenergie begleitet wird (geringer Leuchteffekt), mit Strahlern verglichen, die eine geringe Wärmestrahlung und demzufolge einen hohen Leuchteffekt haben.

Die Beleuchtung durch Phosphoreszenzerregung ist noch nicht ausgebildet worden, und ehe wir zu einem solchen Verfahren gelangen, werden wir vermutlich mehr über die Methoden erfahren müssen, welche die Feuerfliege anwendet, deren spektrale Energiekurve in Fig. 21 dargestellt ist. Die einschlägige Untersuchung ist kürzlich von Ives und Coblentz ausgeführt worden[1]. Bekanntlich besteht das Licht, das die Feuerfliege (Photimus pyralis) aussendet, aus einer Reihe von Blitzen, die höchstens alle 3 bis 4 Sekunden auftreten. Es ist daher unmöglich, die Strahlung bolometrisch zu messen, und wir mußten daher zur photographischen Platte unsere Zuflucht nehmen. Wir verfuhren also folgendermaßen: wir nahmen ein Spektrophotogramm des Lichtes der Feuerfliege auf, sowie ferner ein solches einer mit einer bestimmten Energiezufuhr betriebenen Kohlefadenglühlampe, beide Spektrophotogramme auf derselben Platte. Ferner beobachteten wir die spektrale Energiekurve dieser Glühlampe mit einem Bolometer, und schließlich erhielten wir die spektrale Energiekurve für das Licht der Feuerfliege aus jener der Glühlampe auf Grund des Verhältnisses ihrer photographischen Intensitäten. Die schraffierte Fläche in Fig. 21 erhielten wir durch Multiplikation der spektralen Energiekurve für das Licht der Feuerfliege mit den Empfindlichkeitsfaktoren für das normale Auge. Diese schraffierte Fläche stellt die nutzbare Strahlungsmenge dar, die sich auf fast 97 v. H. beläuft. Im Gegensatz hierzu hatte die Glühlampe bei einem Betriebe mit 4 Watt per Kerze einen Leuchtwirkungsgrad von nur etwa 0,4 v. H. Ihre spektrale Energie-

1) Ives and Coblentz, Bull. Bur. Stand. **6**, Nr. 2, 1909; — s. auch: Coblentz, Phys. Ztschr. **10**, 955, 1909.

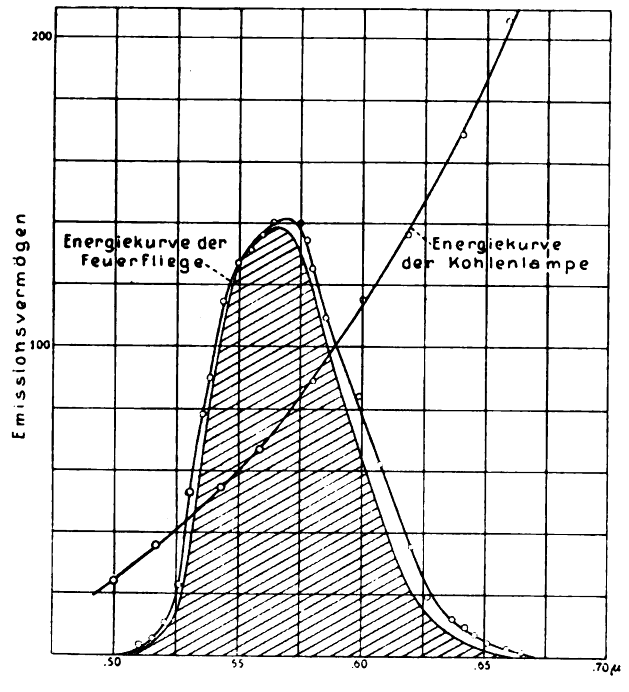


Fig. 21.

kurve ist in Fig. 22 dargestellt. Die schraffierte Fläche stellt die für das Auge nutzbare Energiemenge dar, während die gewaltige nicht schraffierte Fläche die vergeudete Energie darstellt. Da darf es denn nicht verwundern, daß wir all unsere Kraft an die Lösung der Frage

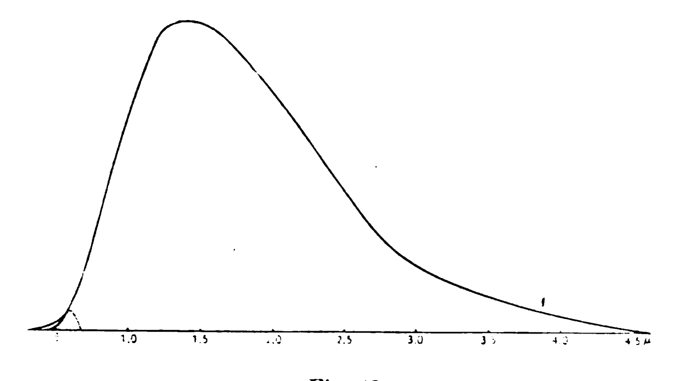


Fig. 22.

setzen, wie sich diese gewaltige nicht schraffierte Fläche unter gleichzeitiger Vergrößerung der schraffierten vermindern ließe.

Physiologische Wirkungen der Strahlung.

Das Auge ist so außerordentlich empfindlich, daß es Licht wahrzunehmen vermag, das vieltausendmal stärker sein müßte, um mit Hilfe eines Bolometers gemessen werden zu können. An Empfindlichkeit scheint nichts sonst dem Auge nahe zu kommen, vielleicht mit Ausnahme des photoelektrischen Effektes, der ebenfalls in seinem Ansprechen auf die Frequenz der auffallenden Strahlung selektiv ist. Im Zusammenhange mit der Empfindlichkeit des Auges wird anscheinend allgemein übersehen, daß das Bolometer und die Thermosäule quantitative Instrumente sind und einer sehr beträchtlichen Energiemenge zu ihrer Erregung bedürfen; auch ist diese Erregung innerhalb weiter Grenzen von der erregenden Frequenz unabhängig.

Ich habe kürzlich diese Frage behandelt[1]), um zu zeigen, wie qualitativ das Auge in betreff der Beurteilung von Intensitäten ist. Man weiß natürlich schon längst aus der Spektralkurve der Augenempfindlichkeit, daß bei der Schätzung von Intensitäten im äußersten Rot große Fehler möglich sind; es sind aber bisher keine, auch nur noch so rohen, quantitativen Zahlenwerte verfügbar gewesen. Die hier vorliegenden Angaben sind nicht einwandfrei, immerhin geben sie einen Ausgangspunkt für diese Fragen ab. Die Methode, die ich anwandte, bestand darin, daß ich zwei Glühlampen nahm, eine Kohlefadenlampe und eine Wolframlampe, deren Emissionsvermögen im Ultrarot sehr verschieden ist, und nun versuchte, sie mittels eines gewöhnlichen Lummer-Brodhunschen Photometerwürfels auf gleiche Farbenhelligkeit einzustellen. Die spektralen Energiekurven beobachtete ich dann mit einem empfindlichen Bolometer. Derartige spektrale Energiekurven sind in Fig. 4 wiedergegeben. Dies Verfahren wiederholte ich an verschiedenen Tagen und erhielt in allen Fällen dieselben Ergebnisse, ein Zeichen dafür, daß das Auge bei einer Farbenvergleichung nicht imstande ist, eine Änderung des Emissionsvermögens im Betrage von 3 bis 5 v. H. im tiefen Rot wahrzunehmen. Diese Änderung zeigt Fig. 23, wo das spektrale Emissionsvermögen (durch die Galvanometerausschläge gegeben) der Kohle durch das des Wolframs dividiert ist. Man wird bemerken, daß sämtliche Kurven gegen die Horizontalachse geneigt sind, ein Zeichen dafür, daß das Verhältnis nicht konstant ist,

1) Coblentz, Bull. Bur. Stand. 6, 301, 1909.

sondern immer höhere Werte annimmt. Wenn die Farbenabgleichung eine tatsächliche gewesen wäre und nicht eine scheinbare, dann hätte der Wert für das Verhältnis wenigstens im ganzen sichtbaren Spektrum, das bis 0,75 μ reicht, konstant bleiben müssen. Tatsächlich sind in der Figur die Kurven *a* und *b* (die zuverlässigsten der Reihe) überall im Spektrum sehr stark gegen die Horizontale geneigt, während, wenn uns die Farbenabgleichung eine genaue Kenntnis der vorhandenen Verhältnisse geben würde, die Kurve für das Verhältnis der Intensitäten im Spektrum zur Wellenlängenachse parallel sein würde. Die Farbenabgleichung bedeutet keine Intensitätsabgleichung, wie diese beiden

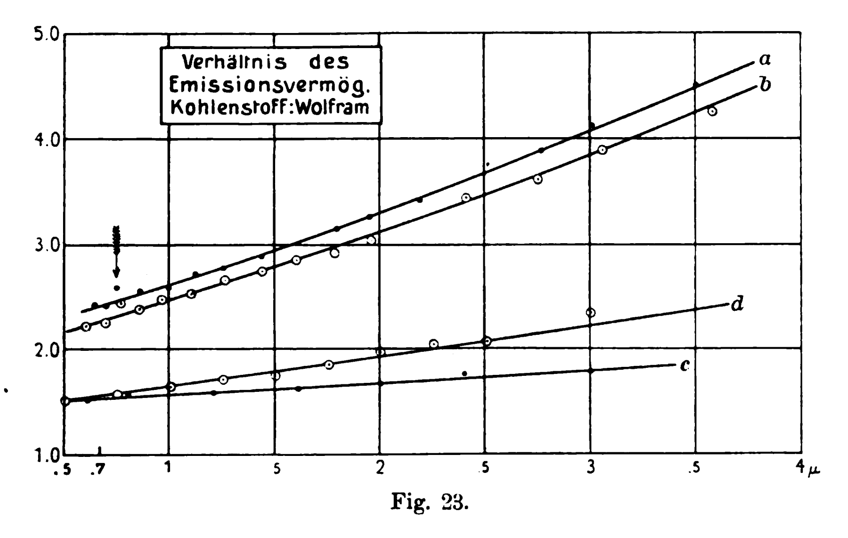


Fig. 23.

Kurven dartun. Diese Kurven zeigen anscheinend, daß bei einer Farbenabgleichung das Bolometer einen Intensitätsunterschied im Betrage von 3 bis 5 v. H. bei 0,7 μ bis 0,75 μ zeigt. Je weiter ins Ultrarot hinein die Beobachtungen reichen, um so größer wird das Verhältnis der Emissionsvermögen zwischen Kohle und Wolfram, und wie sehr wir auch die Genauigkeit der Beobachtungen im sichtbaren Spektrum anzweifeln mögen, nach den Beobachtungen über 0,8 μ hinaus kann kein Zweifel daran bestehen, daß das Auge unfähig ist, Änderungen der Emission im tiefen Rot zu unterscheiden, wenn zwei Lampen scheinbar in Farbe abgeglichen sind.

Die Frage der Schädigung des Auges ist kürzlich erörtert worden. Man ist zu dem Schlusse gelangt, daß diese von ultraroter Strahlung herrührt.

Die Durchlässigkeit des menschlichen Auges für ultraviolette und ultrarote Strahlen ist der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen [1]).

Für das Ultraviolett sind die Hornhaut und die Linse undurchlässiger als die Augenflüssigkeiten. Die Kombination, aus dem das gesamte Auge besteht, läßt zur Netzhaut Wellenlängen bis hinab zu 0,3 μ gelangen. Die vollständigste Untersuchung über die Durchlässigkeit des Auges für ultrarote Strahlung hat Aschkinaß ausgeführt [2]).

Aschkinaß fand, daß das Auge im Ultrarot bis 1,4 μ durchlässig ist, wo die erste große Absorptionsbande des Wassers auftritt. Helmholtz fand, daß das Auge Wärmewellen bis zur Wellenlänge 0,8 μ wahrnimmt. Man muß daher schließen, daß die Netzhaut im Ultrarot nicht bis 1,4 μ empfindlich ist. Das menschliche Auge ist beinahe 2 cm dick und würde daher, wenn es aus Wasser bestände, ultraroten Wellen, die länger wären als 1,5 μ, nicht gestatten, die Netzhaut zu erreichen. Wenn ein Lichtblitz plötzlich in das Auge fällt, wie es beispielsweise beim Kurzschlußbogen der Fall sein würde, so wird das Augenlid augenblicklich und unwillkürlich geschlossen. Wenn der Kurzschlußbogen an dicken Leitern auftritt, werden sie nicht genügend erwärmt werden (ehe das Auge gewarnt wird), um ultrarote Wellen auszusenden, die bis zur Netzhaut dringen können. Wenn die Leiter wirklich geschmolzen werden (der Schmelzpunkt des Kupfers liegt bei 1063^0), so liegt das Energiemaximum in der Gegend von 2,1 μ, so daß nur ein äußerst kleiner Teil kürzere Wellenlänge hat als 1,4 μ und somit auf die Netzhaut eindringen und den Sehnerv reizen kann. Weiter ist die Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß das Auge infolge des Lichtblitzes unwillkürlich geschlossen werden würde, ehe die Leiter genügend erwärmt sein würden, selbst wenn wir annehmen wollten, daß die Strahlung seitens der letzteren zur Netzhaut dringen könnte. Da der Dampf praktisch keine ultrarote Strahlung hat [3]), so scheint es, als müßten wir anderswo nach einer Erklärung für die Ermüdung und den Schmerz suchen, den Kurzschlußbögen verursachen. Eine physiologische Wirkung der ultraroten Strahlung von Kurzschlußbögen auf das Auge ist nämlich höchst unwahrscheinlich [4]).

---

1) Siehe Kayser, Handb. d. Spektroskopie, Bd. 1 und 3.

2) Aschkinaß, Wied. Ann. (3) **55**, 401, 1895.

3) Coblentz, Investigation of Infra-red Spectra. Publ. Carnegie Inst. of Washington Nr. 35, 303, 1905.

4) Nach dem Berichte über die Verhandlungen der Illuminating Engineers Society (Electrical World, 7. Okt. 1909, S. 820) folgert Steinmetz

Im Betriebe kommt vermutlich die Mehrzahl zufälliger Kurzschlußbögen an Kupfer- oder Messingleitungen vor, und zwar häufig an schwach beleuchteten Orten. Nun ist die vorherrschende Farbe im Kupferbogen gelbgrün und reizt somit das Auge besonders stark (weil das Auge für den gelbgrünen Teil des Spektrums am empfindlichsten ist); es scheint daher wahrscheinlicher, daß die plötzliche Einwirkung dieses Lichtes die Ursache für die Beschädigung des Sehnervs ist. Als wir das Licht der Feuerfliege photographierten und dabei genötigt waren, stundenlang in einem dunklen Raum zu bleiben[1]), fanden wir, daß sich die Pupille so stark erweiterte, daß der plötzliche Lichtblitz, den dieses Insekt aussendet, dem Auge schmerzhaft war, und daß die unangenehmen Wirkungen einen Tag lang oder gar länger anhielten.

Einige in dieser Arbeit nicht angeführte neuere Veröffentlichungen über die Strahlung.

I. Strahlung des schwarzen Körpers.

W. Wien, Zur Theorie der Strahlung. Ann. d. Phys. (4) **2**, 422, 1900.

O. Lummer, Le Rayonnement des Corps Noirs. Rapport au Congrès International de Physique, Paris 1900, **2**, 41.

M. Planck, Entropie und Temperatur strahlender Wärme. Ann. d. Phys. (4) **1**, 719, 1900.

M. Planck, Über irreversible Strahlungsvorgänge. Berl. Ber. **25**, 544, 1901.

E. Pringsheim, Bemerkungen zu einem Versuche des Hrn. Mathias Cantor. Ann. d. Phys. (4) **2**, 199, 1900.

F. Kurlbaum, Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und dem Innern eines strahlenden Körpers. Ann. d. Phys. (4) **2**, 546, 1900.

H. Wanner, Photometrische Messungen der Strahlung schwarzer Körper. Ann. d. Phys. (4) **2**, 141, 1900.

H. Rubens und F. Kurlbaum, Anwendung der Methode der Reststrahlen zur Prüfung des Strahlungsgesetzes. Ann. d. Phys. (4) **4**, 649, 1901.

O. Lummer und E. Pringsheim, Temperaturbestimmung mit Hilfe der Strahlungsgesetze. Phys. Zeitschr. **3**, 97, 1901.

---

aus seinen Untersuchungen über die physiologischen Wirkungen der Strahlung, daß man sagen kann, beim Kurzschlußbogen rühre die nachteilige Wirkung auf das Auge fast ausschließlich von der ultraroten Strahlung her.

1) Ives and Coblentz, Bull. Bur. Stand. **6**, Nr. 2, 1909.

C. E. Guillaume, Radiation des Corps Noirs. L'Industrie Electrique **10**, 101, 1901.

O. Lummer und E. Pringsheim, Temperaturbestimmung hocherhitzter Körper (Glühlampe usw.) auf bolometrischem und photometrischem Wege. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **3**, 36, 1901.

J. H. Jeans, Temperature Radiation and the Partition of Energy. Phil. Mag. (6) **17**, 229, 1909.

J. H. Jeans, The Mechanism of Radiation. Phil. Mag. (6) **2**, 421, 1901.

J. H. Jeans, Conditions Necessary for Equipartition of Energy. Phil. Mag. (6) **4**, 585, 1902.

P. G. Nutting, Complete Emission Function. Phil. Mag. (6) **2**, 379, 1901.

A. W. Porter, Emission Function of Body Emitting a Line Spectrum. Phil. Mag. (6) **2**, 573, 1901.

E. Haag, Elektrisch geheizte Öfen mit *Pt*-Folienwickelung. Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 509, 1902.

A. Pflüger, Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes an der Emission und Absorption glühenden Turmalins. Ann. d. Phys. (4) **7**, 806, 1902.

J. F. Bottomley, Radiation of Heat and Light from Heated Bodies. Phil. Mag. (6) **4**, 560, 1902.

S. H. Burbury, Irreversible Processes and Planck's Theory. Phil. Mag. (6) **3**, 225, 1902.

J. Königsberger, Emission von Körpern mit endlichem Absorptionsvermögen. Ann. d. Phys. (4) **12**, 342, 1903.

E. Rasch, Die gesetzmäßige Abhängigkeit der photometrischen Gesamthelligkeit von der Temperatur leuchtender Körper. Ann. d. Phys. (4) **14**, 193, 1904.

H. Lehmann, Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektra der Elemente. Phys. Zeitschr. **5**, 823, 1904.

H. Eisler, Über den Zusammenhang zwischen Lichtstärke und Temperatur. ETZ. **25**, 188, 1904.

F. Jablonski, Bemerkungen über das Gesetz der Helligkeitszunahme leuchtender Körper mit steigender Temperatur. ETZ. **25**, 374, 1904.

J. H. Jeans, Laws of Radiation. Proc. Roy. Soc. (A) **76**, 545, 1905.

J. H. Jeans, Thermodynamic Theory of Radiation. Phil. Mag. (6) **12**, 57, 1906.

H. A. Lorentz, Radiation of Heat in a System of Bodies at a Uniform Temperature. Amsterdam Proc. **8**, 401, 1905 (Versl. Kon. Akad. Wetensch. Amst. **14**, 345, 408, 1905).

W. Nernst, Über die Helligkeit glühender schwarzer Körper und über ein einfaches Pyrometer. Phys. Zeitschr. **7**, 380, 1906.

L. Holborn und S. Valentiner, Vergleichung der optischen Temperaturskala mit dem Stickstoffthermometer bis 1600°. Ann. d. Phys. (4) **22**, 1, 1906.

A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. (4), **22**, 180, 1907.

S. Petronski, Die Möglichkeit der Temperaturbestimmung eines schwarzen Körpers durch spektrophotometrische Messung mit Hilfe eines dem Wienschen ähnlichen Gesetzes, und die Funktion der Farbenempfindlichkeit des Auges. Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. **41**, Phys. Teil, 73, 1909.

II. Strahlung der Metalle.

J. E. Petavel, Emissivity of Platinum at High Temperatures in High Pressure Gazes. Phil. Trans. Roy. Soc. **197**, 229, 1901.

L. Holborn und F. Kurlbaum, Optisches Pyrometer. Ann. d. Phys. (4) **10**, 240, 1903.

L. Holborn und F. Hennig, Über die Lichtemission und den Schmelzpunkt einiger Metalle. Berl. Ber. **12**, 311, 1905.

E. Aschkinaß, Die Wärmestrahlung der Metalle. Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 251, 1905. — Ann. d. Phys. (4) **17**, 960, 1905.

G. K. Burgess, Radiation from Platinum at High Temperatures. Bull. Bur. Stand. **1**, 443, 1905.

C. W. Waidner and G. K. Burgess, Temperature and Selective Radiation of Glow Lamps. Bull. Bur. Stand. **2**, 319, 1906.

G. K. Burgess, Estimation of the Temperature of Copper by Means of Optical Pyrometers. Bull. Bur. Stand. **6**, 111, 1909.

E. Hagen und H. Rubens, Über die Abhängigkeit des Emissionsvermögens der Metalle von der Temperatur. Berl. Ber. **16**, 478, 1909.

III. Quecksilberbogen.

W. W. Coblentz and W. C. Geer, Infra-Red Emission Spectrum of the Mercury Arc. Phys. Rev. **16**, 279, 1903.

R. Küch und T. Retschinsky, Photometrische und spektralphotographische Messungen am Quecksilberlichtbogen bei hohem Dampfdruck. Ann. d. Phys. (4) **20**, 563, 1906.

R. Küch und T. Retschinsky, Untersuchung über selektive Absorption im Quecksilberlichtbogen. Ann. d. Phys. (4) **22**, 852, 1907.

A. Pflüger, Die Gesetze der Temperaturstrahlung und die Intensitätsverteilung im Spektrum der Quecksilberlampe. Ann. d. Phys. (4) **26**, 789, 1908.

IV. Flammenspektren.

G. W. Stewart, Acetylene Flame. Phys. Rev. **16**, 123, 1903.

W. Allner, Zur Kenntnis der Bunsenflamme. Journ. f. Gasbel. **48**, 1035, 1057, 1081, 1107, 1905.

J. Swinburne, Temperature and Efficiency of Thermal Radiation. Proc. Phys. Soc. London **20**, 33, 45, 1906.

A. Amerio, Emissione del Carbonio in certi fiamme. Atti Accad. Sc. Torino **41**, 290, 1906.

W. W. Coblentz, Emission Spectrum of Carbon Bisulphide. Phys. Rev. **24**, 72, 1907.

A. Becker, Strahlung und Temperatur der Hefnerlampe. Ann. d. Phys. (4) **28**, 1017, 1909.

V. Strahlung von Vakuumröhren.

E. R. Drew, Efficiency of Vacuum Tube Radiation. Phys. Rev. **17**, 321, 1903.

E. R. Drew, Infra-red Emission of CO_2 and Nitrogen. Phys. Rev. **21**, 122, 1905.

P. G. Nutting, Luminous Properties of Electrically Conducting Helium Gas. Bull. Bur. Stand. **4**, 511, 1908.

J. J. Thomson, Striations in Electric Discharge. Phil. Mag. (6) **18**, 441, 1909.

VI. Oxyde, Bogenpektren usw.

V. B. Lewes, Theory of the Incandescent Mantle. Chem. News **91**, 62, 1905.

W. W. Coblentz, Radiation from Selectively Reflecting Bodies. Phys. Rev. **24**, 307, 1907.

W. W. Coblentz, Strahlung bei Zimmertemperatur. Phys. Zeitschr. **9**, 64, 1908.

M. Foix, Théorie du rayonnement des manchons à incandescence. C. R. **144**, 685; **145**, 461, 1907.

M. Foix, Sur le rayonnement de l'oxyde de cérium. C. R. **148**, 92, 1909.

P. G. Nutting, The Luminous Equivalent of Radiation. Bull. Bur. Stand. **5**, 261, 1908.

E. F. Nichols, A. L. Colton and C. E. St. John, Heat of Stars and Planets. Astrophys. Journ. **13**, 101, 1901.

H. Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle. Ann. d. Phys. (4) **8**, 643, 1902.

A. Bergmann, Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 113, 145, 1908.

P. Vaillant, Sur les variations avec la température des spectres d'émission de quelques lampes électriques. C. R. **142**, 81, 1906.

F. Paschen, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra. Ann. d. Phys. (4) **27**, 537, 1908; **29**, 625, 1909.

Washington, D. C., 22. Dezember 1909.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 2. Januar 1910.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

W. Sutherland, The ions of gases. Phil. Mag. **18**, 341—371, 1909.

A. Alexejew u. **M. Malikow,** Die Ladung des Gasions. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, phys. T., 247—257, 1909.

A. Bernini, Esperienze da lezione per mettere in evidenza il campo elettrostatico degli ioni. Cim. **18**, 301—302, 1909.

J. Franck, Über die Ionenbeweglichkeit der radioaktiven Restatome und die Masse des Gasions. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 397—405, 1909.

E. P. Metcalfe, On ionization in various gases. Phil. Mag. **18**, 878—889, 1909.

De Broglie et **Brizard,** Reactions chimiques et ionisation de gaz. C. R. **149**, 923—924, 1909.

W. Steubing, Fluoreszenz und Ionisierung des Quecksilberdampfs. Phys. Zeitschr. **10**, 787—793, 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 561—573, 1909.

M. Tenani, Esperimenti intorno all'effetto della luce sulla conducibilità de vapore di ipozotide. Cim. **18**, 303—306, 1909.

R. Whiddington, Note on the electrical behaviour of fluorescing iodine vapour. Proc. Cambr. Soc. **15**, 189, 1909.

C. Barus, The electron method of standardizing the coronas of cloudy condensation. Proc. Amer. Phil. Soc. **48**, 177—188, 1909.

C. Barus, The electrometric measurement of the voltaic potential difference, between the two conductors of a condenser, containing a higly ionized medium. Proc. Amer. Phil. Soc. **48**, 189—193, 1909.

R. Ladenburg, Die neueren Forschungen über die durch Licht- und Röntgenstrahlen hervorgerufene Emission negativer Elektronen. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 425—484, 1909.

W. Hallwachs, Lichtelektrisches und Optisches. Phys. Zeitschr. **10**, 849 bis 851, 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 561—573, 1909.

W. Hallwachs, Über die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums als Funktion der Wellenlänge. Ann. d. Phys. **30**, 593—597, 1909.

J. Kunz, On the photoelectric effect of sodium-potassium alloy and its bearing on the structure of the ether. Phys. Rev. **29**, 212—228, 1909.

F. K. Richtmyer, On the photoelectric effect with alkali metals. II. The dependence of the photoelectric current on light intensity. Phys. Rev. **29**, 404—408, 1909.

J. A. Fleming, A note on the photoelectric properties of potassium-sodium alloy. Proc. Phys. Soc. London **21**, 469—479, 1909

N. Hesehus, Die photoelektrischen Eigenschaften der Körper und die Kontaktelektrisierung. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, phys. T., 312 bis 318, 1909.

R. Pohl, Der lichtelektrische Effekt der Alkalimetalle im polarisierten Licht in seiner Abhängigkeit von der Wellenlänge. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 715—722, 1909.

F. Haber u. G. Just, Austritt negativer Elektronen aus reagierenden Metallen. Ann. d. Phys. **30**, 411—415, 1909.

F. C. Brown, The kinetic energy of the positive ions emitted from various hot bodies. Phil. Mag. **18**, 649—672, 1909.

O. W. Richardson, The kinetic energy of the ions emitted by hot bodies. II. Phil. Mag. **18**, 681—695, 1909.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

R. F. Earhart, The effect of temperature variations on the luminous discharge in gases for low pressures. Phys. Rev. **29**, 293—303, 1909.

L. Vegard, On the electric discharge through the gases *HCl*, *HBr* and *HJ*. Phil. Mag. **18**, 465—483, 1909.

J. J. Thomson, On striations in the electric discharge. Phil. Mag. **18**, 441—451, 1909.

Th. J. Richmond, On the formation of striae in a dust-tube by an electric discharge. Phil. Mag. **18**, 771—782, 1909.

J. A. Orange, On certain phenomena of the cathode region. Proc. Cambr. Soc. **15**, 217—232, 1909.

R. Whiddington, Some fatigue effects of the cathode in a discharge tube. Proc. Cambr. Soc. **15**, 183—188, 1909.

J. A. Vollgraff, Remarks on the experiments of Wilson and Martyn on the velocity of rotation of the electric discharge in gases in a radial magnetic field. Proc. Amsterdam **12**, 428—437, 1909.

W. Matthies, Über das Hertzsche Entladungsphänomen und die damit zusammenhängenden Erscheinungen der Aureole des Funken-, Glimm- und Bogenstromes. Ann. d. Phys. **30**, 633—696, 1909.

C. D. Child, Anode drop with hot *CaO* cathode. Phys. Rev. **29**, 351—368, 1909.

C. D. Child, Counter electromotive force in the electric arc. Phys. Rev. **29**, 229—242, 1909.

V. L. Chrisler, Absorption von Gasen durch die Anode in einem Glimmstrome. Phys. Zeitschr. **10**, 745—752, 1909.

V. L. Chrisler, Absorption of gases by the anode in a glow current. Phys. Rev. **29**, 461—477, 1909.

D. Roschansky, Zur Kenntnis des Funkenwiderstandes. Jahrb. d. drahtl. Tel. **3,** 21—56, 1909.

Chéneveau, The electric arc. Rev. Électr. **12,** 63—68, 1909.

De Muynck, Potential between enveloped electrodes. Ann. Soc. Sci. de Bruxelles **33,** 200—207, 1909.

J. de Kowalski and U. J. Rappel, Alternating-current spark potentials and their relation to the radius of the curvature of the electrodes. Phil. Mag. **18,** 699—712, 1909.

3. Elektrische Strahlen.

K. Wolz, Die Bestimmung von e/m_0. Ann. d. Phys. **30,** 273—288, 1909.

A. H. Bucherer, Antwort auf die Kritik des Herrn Bestelmeyer bezüglich meiner experimentellen Bestätigung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **30,** 974—986, 1909.

W. Heil, Zur Theorie der Kaufmannschen Versuche über die elektromagnetische Ablenkung der β-Strahlen. 64 S. Berlin 1909.

K. E. Hupka, Die träge Masse bewegter Elektronen. 42 S. Diss. Berlin 1909.

T. Levi-Cività, Sulla costituzione delle radiazioni elettriche. Cim. **18,** 163—169, 1909.

M. Abraham, Considerazioni critiche sulle radiazioni elettriche. Cim. **18,** 200, 1909.

O. M. Corbino, Sulla natura corpuscolare delle radiazioni elettriche. Cim. **18,** 197—199, 1909.

J. Robinson, Untersuchungen über die Ausbreitung von lichtelektrischen Kathodenstrahlen im Vakuum und in verschiedenen Gasen. 75 S. Diss. Göttingen 1909.

H. W. Schmidt, β-Strahlung und Atomgewicht. Verh. d. D. Phys. Ges. **11,** 604—608, 1909.

H. W. Schmidt, Beitrag zur Frage über den Durchgang der β-Strahlen durch Materie. Phys. Zeitschr. **10,** 929—948, 1909.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Über eine typische β-Strahlung des eigentlichen Radiums. Phys. Zeitschr. **10,** 741—745, 1909.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Über das Absorptionsgesetz der β-Strahlen. Phys. Zeitschr. **10,** 948—950, 1909.

Ch. A. Sadler, Homogeneous corpuscular radiation. Nat. **81,** 516—517, 1909.

J. A. Crowther, On the scattering of the β-rays from radium by air. Proc. Cambr. Soc. **15,** 273—274, 1909.

Ch. D. Cooksey, Secondary cathode rays. Nat. **82,** 128, 1909.

S. J. Allen, On the secondary radiation produced from solids, solutions and pure liquids, by the β-rays of radium. Phys. Rev. **29,** 177—211, 1909.

J. P. V. Madsen, The scattering of the β-rays of radium. Phil. Mag. **18,** 909—915, 1909.

J. J. Thomson, Positive electricity. Phil. Mag. **18,** 821—845, 1909.

W. Wien, Über positive Strahlen. München. Ber. 1909, 18 S.

W. Wien, Über positive Strahlen. Zweite Abhandlung. Ann. d. Phys. **30,** 349—368, 1909.

J. Stark, Zu den Beobachtungen des Herrn W. Wien über die positive Ladung der Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **10,** 752—756, 1909.
W. Wien, Zu den Beobachtungen an positiven Strahlen des Quecksilbers. Phys. Zeitschr. **10,** 862, 1909.
G. S. Fulcher, Unser gegenwärtiges Wissen von den Kanalstrahlen; eine ausführliche Bibliographie. Smiths. Misc. Coll. **5,** 295—324, 1909.
T. Royds, The Doppler effect in positive rays in hydrogen. Phil. Mag. **18,** 895—900, 1909.
T. Goldschmidt, Über kathodische Metallzerstäubung in verdünnten Gasen. Diss. Straßburg 1908.
T. S. Taylor, On the retardation of alpha rays by metals and gases. Phil. Mag. **18,** 604—619, 1909. Sill. Journ. **28,** 357—372, 1909.
H. Greinacher, Über die Erhöhung der Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika durch α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **10,** 986—997, 1909.

4. Die Ionen in Metallen.

A. Guntz et **W. Broniewski,** Sur la résistance électrique des métaux alcalins, du gallium et du tellure. Journ. chim. phys. **7,** 464—485, 1909.
N. Kurakow u. **S. Zemczuzny,** Elektrische Leitfähigkeit und Fließdruck isomorpher Gemische des Bleis mit Indium und Thallium. Zeitschr. f. anorg. Chem. **64,** 149—183, 1909.
K. Lichtenecker, Zur Widerstandsberechnung mischkristallfreier Legierungen. Phys. Zeitschr. **10,** 1005—1008, 1909.
R. Seidler, Über die Leitung elektrischer Ströme im Wismutdraht. 114 S. Diss. Leipzig 1909.
W. Broniewski, Sur les propriétés électriques des alliages aluminium-cuivre. C. R. **149,** 853—855, 1909.
H. Pécheux, Propriétés électriques des aciers (résistivité et thermoélectricité). C. R. **149,** 1062—1064, 1909.
A. Lafay, Sur la mesure des pressions élevées déduite de variations de résistivité des conducteurs soumis à leur action. C. R. **149,** 566—569, 1909.
J. Weiß u. **J. Königsberger,** Über die Thermokräfte einiger Metalloxyde und -sulfide. Phys. Zeitschr. **10,** 956—957, 1909.

5. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

Ph. Blackman, An electronic theory. Journ. phys. chem. **13,** 609—629, 1909.
C. S. Hudson, New method for measuring the electrolytic dissociation of water. Journ. Amer. Chem. Soc. **31,** 1136—1138, 1909.
G. Ciamician, Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissoziation. Zeitschr. f. phys. Chem. **69,** 96—101, 1909.
J. J. van Laar, Einige theoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissoziation von gelösten Elektrolyten. Zeitschr. f. phys. Chem. **69,** 433—435, 1909.

A. Heydweiller, Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. I. Dichte und elektrisches Leitvermögen wässeriger Salzlösungen. Ann. d. Phys. **30**, 873—904, 1909.

J. Wigger, Elektrisches Leitvermögen und Dichte von Bromiden, Jodiden, Chloriden, Nitraten und einigen anderen Salzen in wässeriger Lösung. 37 S. Diss. Rostock 1909.

M. v. Pirani u. **W. v. Siemens,** Über die Leitfähigkeit einiger Isolatoren bei hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 969—973, 1909.

H. C. Jones and **E. G. Mahin,** Conductivity and viscosity of dilute solutions of lithium, nitrate and cadmium iodide in binary and ternary mixtures of acetone with methyl alcohol, ethyl alcohol and water. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 389—418, 1909.

S. Lussana, Sull'influenza della pressione e della temperatura sulla resistenza elettrolitica. Cim. **18**, 170—172, 1909.

J. Kablukov u. **A. Sachanov,** Über die hydrolytische und elektrolytische Dissoziation des Aluminiumbromids in wässeriger Lösung. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 419—432, 1909.

E. C. Franklin, The electrical conductivity of liquid ammonia solutions. III. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 272—303, 1909.

J. Johnston, Die Änderung der äquivalenten Ionenleitfähigkeit mit der Temperatur. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 987—1010, 1909.

A. A. Noyes u. **J. Johnston,** Die Leitfähigkeit und Ionisation mehrionischer Salze. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1010—1020, 1909.

E. G. Hill u. **A. P. Sirkar,** The electric conductivity and density of solutions of hydrogen fluoride. Proc. Roy. Soc. **83**, 130—148, 1909.

G. F. White and **H. C. Jones,** The effect of temperature and dilution on the conductivity of organic acids in aqueous solutions. Amer. Chem. Journ. **42**, 520—541, 1909.

G. Krehbiel, Leitfähigkeit und Ionenbeweglichkeit in zähen Lösungsmitteln. 43 S. Erlangen 1909.

Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte. C. R. **149**, 654—657, 1909.

J. J. Kossonogow, Die Untersuchung der Elektrolyse mit dem Ultramikroskop. (Vorläufige Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **10**, 976—986, 1909.

R. Lorenz, Über die Elektrolyse geschmolzener Salze. Wallach-Festschrift 513—539, 1909.

E. H. Riesenfeld u. **B. Reinhold,** Bestimmung von Überführungszahlen aus elektromotorischen Kräften in Lösungsmitteln, welche mit Wasser nur beschränkt mischbar sind. Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 459—470, 1909.

E. H. Riesenfeld u. **B. Reinhold,** Die Überführungszahl der Salzsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 440—458, 1909.

W. L. Miller, The theory of the direct method of determining transport numbers. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 436—441, 1909.

M. Chanoz, Dissymétrie crée par le courant continu dans les chaines liquides initialement symétriques formées de couples aqueux identiques à la viscosité. C. R. **149**, 598—599, 1909.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

G. A. Hulett, Thermodynamics of Weston standard cell. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **15**, 435—438, 1909.

F. J. Mellencamp, Application of Gibbs-Helmholtz equation to concentration cells. Phys. Rev. **29**, 329—330, 1909.

A. Smits, On photo- and electrochemical equilibria. Proc. Amsterdam **12**, 356—359, 1909.

A. Grumbach, Sur l'électrisation de contact. C. R. **149**, 846—848, 1909.

J. Neustadt u. R. Abegg, Über elektrochemische Potentiale in nichtwässerigen Lösungsmitteln. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 486—498, 1909.

A. T. Cameron and **E. Oettinger,** On the electromotive forces produced by acid and alkaline solutions streaming through glass capillary tubes. Phil. Mag. **18**, 586—603, 1909.

M. Le Blanc u. H. G. Byers, Das anodische Verhalten von Wolfram. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 19—25, 1909.

F. Foerster, Über das elektromotorische Verhalten des Sauerstoffes. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 236—271, 1909.

E. Friederich, Untersuchungen über das Leclanché-Element. Elektrochem. Zeitschr. **16**, 219—223, 252—256, 1909.

W. Haehnel, Über das Oxydationspotential des Braunsteins. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 834—842, 1909.

Ch. M. van Deventer u. H. J. van Lummel, Über galvanische Veredlung von Metallen. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 136—147, 1909.

W. Manchot, Über die Einwirkung von Ozon auf Metalle und die Ursache der Passivität. Chem. Ber. **42**, 3942—3948, 1909.

W. J. Müller, Über das elektromotorische Verhalten des Thalliums als Anode. Erste Mitteilung. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 460—481, 1990,

W. J. Müller u. J. Königsberger, Zur Passivität des Eisens. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 742—746, 1909.

G. Athanasiadis, Influence de la température sur le phénomène de polarisation dans la soupage electrolytique. C. R. **149**, 667—670, 1909.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. Witte, Über die Bjerknessche hydrodynamische Analogie zu den elektrischen Erscheinungen. Ann. d. Phys. **30**, 337—348, 1909.

F. Hasenöhrl, Bericht über die Trägheit der Energie. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 485—502, 1909.

G. N. Lewis and **R. C. Tolman,** The principle of relativity and Non-Newtonian mechanics. Phil. Mag. **18**, 510—523, 1909.

M. Born, Über die Dynamik des Elektrons in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Phys. Zeitschr. **10**, 814—817, 1909. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 617—623, 1909.

M. Born, Berichtigung zu der Arbeit: Die Theorie des starren Elektrons in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **30,** 840, 1909.

G. Herglotz, Bewegung „starrer" Körper und Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **10,** 997, 1909.

G. Nordström, Zur Elektrodynamik Minkowskis. Phys. Zeitschr. **10,** 681—687, 1909.

M. Abraham, Zur elektromagnetischen Mechanik. Phys. Zeitschr. **10,** 737 bis 741, 1909.

F. W. Very, The conservation of mass and the passing of matter. Science **30,** 491—496, 1909.

A. Righi, Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico. Lincei Rend. **18,** 241—246, 1909.

A. Righi, Appendice alla nota: „Sul moto d'un elettrone etc." Lincei Rend. **18,** 301—302, 1909.

A. Einstein, Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung. Phys. Zeitschr. **10,** 817—825, 1909. Verh. d. D. Phys. Ges. **11,** 482—500, 1909.

J. Stark, Zur experimentellen Entscheidung zwischen Ätherwellen- und Lichtquantenhypothese. I. Röntgenstrahlung. Phys. Zeitschr. **10,** 902 bis 913, 1909.

M. Born, Über das Thomsonsche Atommodell. Phys. Zeitschr. **10,** 1031 bis 1034, 1909.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

G. Ercolini, Recenti esperienze intorno ai dielettrici. Rivista. Cim. **18,** 320—327, 1909.

O. C. Schaefer and **H. Schlundt,** The dielectric constants of the halogen hydrides. Journ. phys. chem. **13,** 669—672, 1909.

E. Ficker, Experimentelle Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Gemischen. 51 S. Diss. Leipzig 1909.

A. Coehn u. **U. Raydt,** Über die quantitative Gültigkeit des Ladungsgesetzes für Dielektrika. Ann. d. Phys. **30,** 777—804, 1909. Gött. Nachr. 1909, 263—288.

P. Drapier, Le magnétisme des solutions. Journ. chim. phys. **7,** 385—404, 1909.

V. Quittner, Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften von Magnetkristallen. Ann. d. Phys. **30,** 289—325, 1909.

P. Pascal, Emploi du champ magnétique comme réactif de la constitution en chimie organique. Bull. soc. chim. **5,** 1060—1069, 1909.

F. Heusler u. **F. Richarz,** Über Mangan Aluminiumkupfer. Bemerkung zu einer Abhandlung von A. D. Roß und R. C. Gray. Zeitschr. f. anorg. Chem. **65,** 110—112, 1909.

F. Heusler, Magnetisierbare Manganlegierungen. Wallach-Festschrift 467—477, 1909.

E. Gumlich, Über die Messung hoher Induktionen. Elektrot. Zeitschr. **30,** 1065—1067, 1096—1100, 1909.

W. P. Fuller and **H. Grace,** Effect of temperature on the hysteresis loss in iron in a rotating field. Phil. Mag. **18,** 866—871, 1909.

A. Perrier, Les variations thermiques de l'hystérèse tournante et de l'hystérèse alternative. 104 S. Diss. Zürich 1909.

E. Gehrcke u. **M. v. Wogau,** Magnetische Messungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **11,** 664—681, 1909.

R. Gans, Das magnetische Verhalten von Emailledraht. Elektrot. Zeitschr. **30,** 1049, 1909.

Th. Swinden, Researches on the magnet properties of a series of carbon tungsten steels. Journ. Inst. Electr. Engin. **42,** 641—670, 1909.

W. Brown, Mechanical stress and magnetisation of iron. Part II. Proc. Dublin Soc. **12,** 175–189, 1909.

E. Wilson, G. F. O'Dell and **H. W. K. Jennings,** On the effect of previous history on magnetisation. Proc. Roy. Soc. **83,** 1—9, 1909.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

F. Hasenöhrl, Über die Umwandlung kinetischer Energie in Strahlung. Phys. Zeitschr. **10,** 829—830, 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. **11,** 501 bis 504, 1909.

A. Eagle, On the form of pulses constituting full radiation or white light. Phil. Mag. **18,** 787—793, 1909.

J. Larmor, On the statistical and thermodynamical relations of radiant energy. Proc. Roy. Soc. **83,** 82—95, 1909.

H. Bateman, The reflexion of light at an ideal plane mirror moving with a uniform velocity of translation. Phil. Mag. **18,** 890—895, 1909.

L. R. Ingersoll and **R. T. Birge,** A study of the reflecting power of metals as dependent on the refractive index of the surrounding medium. Phys. Rev. **29,** 392—403, 1909.

C. Fery et **C. Chéneveau,** Sur le rayonnement totale monochromatique des lampes à incandescence. C. R. **149,** 777—779, 1909.

C. Fery, Propriétés sélectives des corps noirs employés comme récepteurs dans la mesure de l'énergie rayonnante et conséquences qui en découlent. Journ. de phys. **8,** 758—770, 1909.

Ch. V. Drysdale, Note on the luminous efficiency of a black body. Proc. Phys. Soc. London **21,** 573—580, 1909.

E. Bauer et **M. Moulin,** Sur la constante de la loi de Stefan. C. R. **149,** 988—990, 1909.

J. C. Chapman and **H. L. Porter,** On the physical properties of gold leaf at high temperatures. Proc. Roy. Soc. **83,** 65—68, 1909.

H. C. Jones and **W. W. Strong,** The absorption spectra of various potassium, uranyl, uranous and neodymium salts in solution and the effect of temperature on the absorption spectra of certain colored salts in solution. Proc. Amer. Phil. Soc. **48,** 194—234, 1909.

A. Byk u. **H. Jaffe,** Über Beziehungen zwischen Absorption im kurzwelligen Spektralgebiet und Konstitution bei einigen Chrom- und Eisensalzlösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 323—356, 1909.

J. E. Purvis, The influence of dilution on the colour and the absorption spectra of various permanganates. Proc. Cambr. Soc. **15**, 247—256, 1909.

W. N. Hartley, Absorption bands in colourless liquids. Nat. **82**, 157, 1909.

A. Lampa, Über Absorption und Brechung des Lichtes in kolloidalen Metalllösungen, speziell in kolloidalen Goldlösungen. Wien. Ber. **118**, 867 bis 883, 1909.

G. Bode, Das Verhalten des Eises im ultraroten Spektrum. Ann. d. Phys. **30**, 326—336, 1909.

R. W. Wood, High purity interference phenomena of chlorate of potash crystals. Phil. Mag. **18**, 535—537, 1909.

R. W. Wood, Interferenzerscheinungen von hoher Reinheit an Kristallen von Kaliumchlorat. Phys. Zeitschr. **10**, 916—918, 1909.

B. Stahl, Absorptionsspektren der Neodymlösungen. Rad. **6**, 215—219, 1909.

A. Campetti, Assorbimento et mobilità degli ioni di didimio. Cim. **18**, 236—242, 1909.

P. Gaubert, Sur le polychroïsme des cristaux colorés artificiellement. C. R. **149**, 1004—1006, 1909.

K. G. Falk, Die Veränderung des Brechungsindex mit der Temperatur. II. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 806—821, 1909.

A. Doroszewsky u. **Z. Dworzantschyk,** Bemerkung zur Frage über die Anwendbarkeit der Formeln von Pulfrich und Heß für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser. Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 43—48, 1909.

J. W. Walker, Optical activity and the product of asymmetry. Journ. phys. chem. **13**, 574—584, 1909.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

A. Pochettino, Sui fenomeni di luminescenza in alcune sostanze organiche. Lincei Rend. **18**, 358—365, 1909.

P. Gaubert, Sur une nouvelle substance très fluorescente dérivée de la physostigmine. C. R. **149**, 852—853, 1909.

W. W. Coblentz, Notiz über eine von der Feuerfliege herrührende fluoreszierende Substanz. Phys. Zeitschr. **10**, 955—956, 1909.

A. Pochettino, Sui fenomeni di luminescenza nei cristalli. Cim. **18**, 245 bis 300, 1909.

J. A. Wilkinson, The phosphorescence of some inorganic salts. Journ. phys. chem. **13**, 691—728, 1909.

A. Werner u. **H. Gohdes,** Über die Abhängigkeit des Dauer- u. Momentanprozesses einer getrennten Phosphoreszenzbande vom Metallgehalt und über die Erregungsverteilungen dieser beiden Prozesse. Ann. d. Phys. **30**, 257—272, 1909.

J. de Kowalski et **J. Dzierzbicki,** La phosphorescence aux basses températures de quelques substances organiques. Arch. sc. phys. et nat. **28**, 227—236, 1909.

W. D. Bancroft, The chemical reactions of phosphorescence. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 15—18, 1909.
L. Bloch, Phosphorescence et oxydation de l'arsenic. C. R. **149**, 775 bis 777, 1909.
R. J. Strutt, Note on the spontaneous luminosity of a uranium mineral. Proc. Roy. Soc. **83**, 70—71, 1909.
G. Urbain, La phosphorescence cathodique des terres rares. Ann. chim. phys. **18**, 222—288, 289—386, 1909.
W. Loewinthal, Über die Röntgenlumineszenz der Calciumwolframate und einiger anderer röntgenlumineszierender Körper. 46 S. Diss. Freiburg (Schweiz) 1908.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

W. Steubing, Fluoreszenz und Ionisierung des Quecksilberdampfes. Phys. Zeitschr. **10**, 787—793, 1909; Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 561—573, 1909.
R. Whiddington, Note on the electrical behaviour of fluorescing iodine vapour. Proc. Cambr. Soc. **15**, 189, 1909.
T. P. Irving, On the electrical character of the source of light radiation. Phys. Rev. **29**, 243—257, 1909.
T. Royds, The Doppler effect in positive rays in hydrogen. Phil. Mag. **18**, 895—900, 1909.
R. W. Wood, The ultraviolet absorption, fluorescence and magnetic rotation of sodium vapour. Phil. Mag. **18**, 530—535, 1909.
R. W. Wood, Absorption, Fluoreszenz und magnetische Drehung des Natriumdampfes im Ultraviolett. Phys. Zeitschr. **10**, 913—916, 1909.
H. v. Dechend, Spektralanalytische Untersuchung des Glimmlichtes an Spitzen. Ann. d. Phys. **30**, 719—745, 1909.
H. Finger, Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Mediums auf die Linien in Funkenspektren. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 369—392, 1909.
A. Hagenbach, Spektroskopische Untersuchungen des Bogens unter vermindertem Druck. Phys. Zeitschr. **10**, 649—657, 1909.
E. Beckmann u. **P. Waentig,** Photometrische Messungen an der gefärbten Bunsenflamme. Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 385—439, 1909.
F. Paschen, Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber. Ann. d. Phys. **30**, 746—754, 1909.
T. Royds, Anhang zur Arbeit von Herrn F. Paschen über „Die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber". Ann. d. Phys. **30**, 1024, 1909.
W. M. Watts, On the calculation of the atomic weight of radium from spectroscopic data. Phil. Mag. **18**, 411—413, 1909.
E. Paternò u. **A. Mazzucchelli,** Über die Emissionsspektren einiger Elemente bei hohen Temperaturen. Gazz. chim. ital. **39**, 584—589, 1909.
A. Kretzer, Untersuchungen über das Antimonspektrum. 34 S. Diss. Bonn 1909.
H. Shaw, The arc spectrum of vanadium in the region λ 5860 to λ 7364. Astrophys. Journ. **30**, 127—134, 1909.

J. M. Eder u. **E. Valenta,** Wellenlängenmessungen im roten Bezirke der Funkenspektren. Wien. Ber. **118**, 511—524, 1077—1100, 1909.

A. Fowler, The spectrum of magnesium hydride. Phil. Trans. **209**, 447 bis 478, 1909.

H. E. Watson, The spectrum of radium emanation. Proc. Roy. Soc. **83**, 50—61, 1909.

P. Eversheim, Wellenlängennormalen im Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **30**, 815—839, 1909.

A. Eagle, On the spectra of some of the compounds of the alkaline earths. Astrophys. Journ. **30**, 231—236, 1909.

L. de Boisbaudran, Sur les spectres de bandes du baryum et de l'aluminium. C. R. **149**, 899—903, 1909.

St. Loria, Quantitative Bestimmung der anomalen Dispersion des Lichtes in gesättigtem nicht leuchtendem Natriumdampfe von der Temperatur 385° C. Ann. d. Phys. **30**, 240—256, 1909.

P. V. Bevan, Anomalous dispersion by metallic vapours. Phil. Mag. **18**, 407—411, 1909.

H. Stansfield, The echelon spectroscope, its secondary action, and the structure of the green mercury line. Phil. Mag. **18**, 371—396, 1909.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. E. Mc Comb, Dispersion of electric double refraction and ordinary dispersion in liquids. Phys. Rev. **29**, 525—540, 1909.

C. A. Skinner, Dispersion of magnetic double refraction in liquids compared with that of electric double refraction. Phys. Rev. **29**, 541—551, 1909.

H. A. Lorentz, On the theory of the Zeeman-effect in a direction inclined to the lines of force. Proc. Amsterdam **12**, 321—340, 1909.

P. Zeeman, The degree of completeness of the circular polarization of magnetically divided lines. Proc. Amsterdam **12**, 345—356, 1909.

A. Dufour, Über das normale und das anomale Zeeman-Phänomen. Rad. **6**, 44—45, 1909.

A. Dufour, Dissymétries dans le phénomène de Zeeman présenté par certaines bandes d'émission des vapeurs. C. R. **149**, 917—919, 1909.

A. Dufour, Parallel zu den Kraftlinien ausgeführte Beobachtung von Intensitäts- und Lagedissymmetrien von magnetischen Komponenten einiger Emissionslinien. Änderung der mittleren Wellenlänge der Komponenten unter der Wirkung eines magnetischen Feldes. Rad. **6**, 298—306, 1909.

H. Nagaoka, Difference between longitudinal and transversal Zeeman effect in helium lines. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 144—147, 1909.

J. Stock, Über asymmetrische Tripletts im Wolframspektrum. Phys. Zeitschr. **10**, 694—697, 1909.

B. E. Moore, Upon the separation of the spectral lines of thorium in the magnetic field. Astrophys. Journ. **30**, 144—146, 178—221, 1909.

H. B. van Bilderbeek-van Meurs, Magnetische splitsing van het ultraviolette ijzerspectrum (λ 2300—λ 4500). 66 S. Diss. Amsterdam 1909.

U. Meyer, Die magnetische Rotationspolarisation im Ultraroten. Ann. d. Phys. **30**, 607—630, 1909.

R. W. Wood, The ultraviolet absorption, fluorescence and magnetic rotation of sodium vapour. Phil. Mag. **18**, 530—535, 1909.

R. W. Wood, Absorption, Fluoreszenz und magnetische Drehung des Natriumdampfes im Ultraviolett. Phys. Zeitschr. **10**, 913—916, 1909.

G. Meslin, Dichroïsme magnétique et orientation des cristaux de sidérose dans le champ. C. R. **149**, 986—988, 1909.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

Ch. G. Barkla, Phenomena of X-ray transmission. Proc. Cambr. Soc. **15**, 257—268, 1909.

J. Stark, Zur experimentellen Entscheidung zwischen Ätherwellen- und Lichtquantenhypothese. I. Röntgenstrahlung. Phys. Zeitschr. **10**, 902 bis 913, 1909.

R. Ladenburg, Die neueren Forschungen über die durch Licht- und Röntgenstrahlen hervorgerufene Emission negativer Elektronen. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 425—484, 1909.

G. W. C. Kaye, The emission of Röntgen rays from thin metallic sheets. Proc. Cambr. Soc. **15**, 269—272, 1909.

A. Sommerfeld, Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **10**, 969—976, 1909.

R. D. Kleeman, Experiments to test whether the secondary γ-rays are polarised. Proc. Roy. Soc. **83**, 40—49, 1909.

B. Walter, Über die Messung der Intensität der Röntgenstrahlen. (Dritte Mitteilung.) Verh. D. Röntgen-Ges. **5**, 53—62, 1909.

P. Rossi, Sulla radiazione secondaria dei raggi X. Rend. di Napoli **15**, 67—75, 1909.

W. Loewinthal, Über die Röntgenlumineszenz der Calciumwolframate und einiger anderer röntgenlumineszierender Körper. 46 S. Diss. Freiburg (Schweiz) 1908.

F. Soddy and **A. S. Russell,** The γ-rays of uranium and radium. Phil. Mag. **18**, 620—649, 1909.

F. Dessauer, Röntgenaufnahmen in kurzen Zeiten. Phys. Zeitschr. **10**, 859—860, 1909. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 523—525, 1909.

W. Seitz, Über eine neue Röntgenröhre von konzentrierter Wirkung. Phys. Zeitschr. **10**, 830—832, 1909. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 505—507, 1909.

Ch. Jensen, Durch Röntgenstrahlen hervorgerufene Münz- und Medaillenabbildungen. Jahrb. f. Photogr. **23**, 55—60, 1909.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

E. Rutherford, Die neuesten Fortschritte der Atomistik. Phys. Zeitschr. **10**, 762—771, 1909.

W. Ostwald, Die stöchiometrischen Grundgesetze und die Atomtheorie. Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 506—511, 1909.

M. Born, Über das Thomsonsche Atommodell. Phys. Zeitschr. **10**, 1031 bis 1034, 1909.

R. Schenck, Bericht über die neueren Untersuchungen der kristallinischen Flüssigkeiten. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 572—639, 1909.

J. Traube, Die Quadratwurzel der Atomgewichte. Phys. Zeitschr. **10**, 667 bis 670, 1909.

A. Byk u. **H. Jaffe,** Über Beziehungen zwischen Absorption im kurzwelligen Spektralgebiet und Konstitution bei einigen Chrom- und Eisensalzlösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 323—356, 1909.

W. M. Watts, On the calculation of the atomic weight of radium from spectroscopic data. Phil. Mag. **18**, 411—413, 1909.

F. H. Loring, The atomic weights as mathematical functions. Chem. News **100**, 281—286, 302, 1909.

J. Moir, A method of harmonising the atomic weights. Journ. chem. soc. **95**, 1752—1755, 1909.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

D. Reichinstein, Beitrag zur Kenntnis der Kinetik der schnellen chemischen Reaktionen sowie der Ionenreaktionen. Oszillographische Untersuchung. I. Mitteilung. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 734—740, 1909.

F. Bottazzi, Trasporto elettrico e scomposizione elettrolitica del cloroformio. Lincei Rend. **18**, 133—135, 1909.

Mc Phail Smith u. **H. C. Bennett,** Die elektrolytische Darstellung der Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 799—806, 1909.

G. Pfleiderer, Die Sauerstoffentwicklung bei der Salzsäureelektrolyse mit Platinanode. Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 49—82, 1909.

F. A. Gooch u. **F. L. Gates,** Die Erscheinungen bei der elektrolytischen Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure. Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 273—286, 1909.

F. Fichter u. **H. Kappeler,** Über die elektrolytische Oxydation des Ammoniumkarbonats. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 937—943, 1909.

F. Richarz, Anodische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Chem. Ber. **42**, 4674—4675, 1909.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

V. L. Chrisler, Absorption of gases by the anode in a glow current. Phys. Rev. **29**, 461—477, 1909.

T. Goldschmidt, Über kathodische Metallzerstäubung in verdünnten Gasen. Diss. Straßburg 1908.

H. Herchfinkel, Chemische Wirkungen der Radiumemanation und des ultravioletten Lichtes. Rad. **6**, 228—230, 1909.

A. Meyère, Sur l'influence du radium, des rayons X et des rayons cathodiques sur diverses pierres précieuses. C. R. **149**, 994—995, 1909.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. Warburg, Bemerkungen über photochemische Wirkung II. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 654—660, 1909.
F. Thomas, Verzögerung und Beschleunigung chemischer Vorgänge durch Licht. Diss. Freiburg 1908.
K. v. Wesendonk, Über die Arbeitsfähigkeit absorbierter Strahlungsenergie. Phys. Zeitschr. **10**, 953—955, 1909.
A. Smits, On photo- and electrochemical equilibria. Proc. Amsterdam **12**, 356—359, 1909.
W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. VIII. Journ. phys. chem. **13**, 538—573, 1909.
K. Schaum, Über den Mechanismus der photochemischen Reaktion an Halogensilberschichten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 401—406, 1909.
K. Schaum, Über den Herschel-Effekt. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 399 bis 401, 1909.
G. Leimbach, Die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge. Jahrb. f. Photogr. **23**, 143—150, 1909.
W. H. Idzerda, Bemerkungen zu dem Artikel von A. P. H. Trivelli: „Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weitere Eigenschaften des latenten Bildes". Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 392—394, 1909.
A. P. H. Trivelli, Antwort an Herrn Privatdozent W. H. Idzerda. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 394—397, 1909.
A. P. H. Trivelli, Die photographische Platte als physikochemisches System. Chem. Weekblad **6**, 341—357, 1909.
A. P. H. Trivelli, Antwort an Dr. Lüppo-Cramer. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 397—399, 1909.
M. Trautz, Beiträge zur Kenntnis der Verzögerung chemischer Vorgänge durch Licht und der Nachwirkung des Lichtes. Jahrb. f. Photogr. **23**, 37—44, 1909.
J. M. Eder, Über Sensitometrie und deren Bedeutung für den Handel mit Trockenplatten. Jahrb. f. Photogr. **23**, 78—82, 1909.
L. Bruner u. **Z. Lahocinski,** Über photochemische Nachwirkung. Krak. Anz. 1909, 265—267.
A. Byk, Neuere Fortschritte in der Farbenphotographie. Phys. Zeitsch. **10**, 921—926, 1909.
C. Timiriazeff, Lines of force and chemical action of light. Nat. 82, 67, 1909.
G. A. Perley, Experiments on solarization. Journ. phys. chem. **13**, 630 bis 658, 1909.
E. van Aubel, Sur la production d'ozone sous l'influence de la lumière ultraviolette. C. R. **149**, 983—985, 1909.
H. Herchfinkel, Chemische Wirkungen der Radiumemanation und des ultravioletten Lichtes. Rad. **6**, 228—230, 1909.

G. de Moncetz, Formule de sensibilisation chromatique pour le rouge extrême et le commencement de l'infra-rouge. C. R. **149**, 851—852, 1909.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

H. Greinacher, Die neueren Strahlen. Radium-(α-, β-, γ-)Strahlen, Kathoden-, Kanal-, Anoden-, Röntgenstrahlen. 138 S. Stuttgart 1909.

H. Greinacher, Die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Radioaktivität. (Von Anfang 1906 bis Mitte 1908.) Verh. Schweiz. Naturf. Ges. Glarus 1908, 63—98.

J. Elster, Über den gegenwärtigen Stand der Radiumforschung. (Physikalischer Teil.) Naturw. Rundsch. **24**, 545—549, 557—561, 1909. Elektrot. Zeitschr. **80**, 1094—1096, 1119—1122, 1909.

A. T. Cameron, The position of the radioactive elements in the periodic table. Nat. **82**, 67—68, 1909.

W. W. Strong, Recent progress in our knowledge of the radioactive elements. Rep. Amer. Chem. Journ. **42**, 541—558, 1909.

E. Rutherford, Die neuesten Fortschritte der Atomistik. Phys. Zeitschr. **10**, 762—771, 1909.

E. Lagrange, Procédé de mesure électrique des rayonnements radio actifs. Bull. de Belg. 1909, 747—759.

B. Szilard, Sur un appareil destiné aux mesures radioactives. C. R. **149**, 912—914, 1909.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

F. Soddy and **A. S. Russell,** The γ-rays of uranium and radium. Phil. Mag. **18**, 620—649, 1909.

F. Soddy, The rays and product of uranium X. Phil. Mag. **18**, 858 bis 865, 1909.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Über eine typische β-Strahlung des eigentlichen Radiums. Phys. Zeitschr. **10**, 741—745, 1909.

J. C. Mc Lennan, On the electric charges acquired by insulated potassium salts and other radioactive substances in high vacua. Phys. Rev. **29**, 489—506, 1909.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

F. Soddy, The relation between uranium and radium. IV. Phil. Mag. **18**, 846—858, 1909.

F. Soddy, The atomic weight of the radium emanation. Nat. **82**, 188, 1909.

F. Soddy, The rays and product of uranium X. Phil. Mag. **18**, 858—865, 1909.

F. Soddy, Multiple atomic disintegration. A suggestion in radioactive theory. Phil. Mag. **18**, 739—744, 1909.

G. Rudorf, Über einige numerische Konstanten der Radiumemanation und

deren Beziehung zu denen der Edelgase. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 748—749, 1909.

H. E. Watson, The spectrum of radium emanation. Proc. Roy. Soc. **83**, 50—61, 1909.

W. T. Kennedy, On the active deposit from actinium in uniform electric fields. Phil. Mag. **18**, 744—757, 1909.

A. W. Porter and **Cl. Cuthbertson,** The refractivity of radium emanation. Nat. **82**, 7—8, 1909.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Nachweis der komplexen Natur von Radium *C*. Phys. Zeitschr. **10**, 697—703, 1909.

L. Meitner, Strahlen und Zerfallsprodukte des Radiums. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 648—653, 1909.

J. C. Mc Lennan, Das Rückstoßphänomen und das Endprodukt des Radiums. Rad. **6**, 245—246, 1909.

J. Olie jr., Über den Einfluß der Bestrahlung mit Kathodenlicht auf die Aktivität von metallischem Uran. Chem. Weekblad **6**, 683—689, 1909.

A. Ritzel, Über die Aufnahme des Uran *X* durch Kohle. Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 727—761, 1909.

J. A. Gray, The ultimate product of the uranium disintegration series. Phil. Mag. **18**, 816—818, 1909.

S. Ruß, The diffusion of actinium and thorium emanations. Proc. Phys. Soc. London **21**, 485—497, 1909. Rad. **6**, 109, 1909.

G. Bruhat, Antwort auf die vorhergehende Mitteilung. Rad. **6**, 109, 1909.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

H. Greinacher, Einfluß der α-Strahlen auf die elektrische Leitfähigkeit der festen Dielektrika. Rad. **6**, 219—224, 1909.

H. Greinacher, Über die Erhöhung der Leitfähigkeit flüssiger Dielektrika durch α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **10**, 986—997, 1909.

H. Herchfinkel, Chemische Wirkungen der Radiumemanation und des ultravioletten Lichtes. Rad. **6**, 228—230, 1909.

R. Brauns, Der Einfluß der Radiumstrahlen auf die Färbung von Sanidin, Zirkon und Quarz. Zentralbl. f. Min. 1909, 721—728.

A. Meyère, Sur l'influence du radium, des rayons *X* et des rayons cathodiques sur diverses pierres précieuses. C. R. **149**, 994—995, 1909.

P. Sacerdote, Changements de coloration du diamant sous l'action de divers agents physiques. C. R. **149**, 993—994, 1909.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

G. A. Blanc, Die radioaktiven Stoffe in der Erdatmosphäre. I. Teil. Jahrb. d. Rad. und El. **6**, 502—571, 1909.

J. W. Waters, Radioactive minerals in common rocks. Phil. Mag. **18**, 677—679, 1909.

J. Joly, On the radioactivity of certain lavas. Phil. Mag. **18**, 577—586, 1909.

C. C. Farr and **D. C. H. Florance,** On the radium content of certain

igneous rocks from the sub-antarctic islands of New Zealand. Phil. Mag. **18**, 812—815, 1909.

E. P. Mennell, Radioactivity and the rocks. Nat. **82,** 68—69, 1909.

R. J. Strutt, Radioactivity and the rocks. Nat. **82,** 98, 1909.

B. Szilard, Tabellen der hauptsächlichsten Uranium und Thorium enthaltenden Mineralien. Rad. **6,** 233—240, 1909.

J. Joly, On the radium content of sea water. Phil. Mag. **18,** 396—407, 1909.

F. Henrich, Über die Radioaktivität der Gase der Wiesbadener Thermalquellen. Zeitschr. f. Elektrochem. **10,** 751—757, 1909.

E. Ebler, Über die Radioaktivität der Mineralquellen. Verh. d. D. Phys. Ges. **11,** 526—543, 1909.

E. Ebler, Über pseudoradioaktive Substanzen. Zeitschr. f. angew. Chem. **22,** 1633—1635, 1909.

K. Kurz, Radium, Thorium und Aktinium in der Atmosphäre und ihre Bedeutung für die atmosphärische Elektrizität. 56 S. Habilitationsschrift. München 1909.

A. Gockel, Über die in der Atmosphäre vorhandene durchdringende Strahlung. Phys. Zeitschr. **10,** 845—847, 1909. Verh. d. D. Phys. Ges. **11,** 645—647, 1909.

Th. Wulf, Über den Ursprung der in der Atmosphäre vorhandenen γ-Strahlung. Phys. Zeitschr. **10,** 997—1003, 1909.

R. J. Strutt, The accumulation of helium in geological time. II. Proc. Roy. Soc. **83,** 96—99, 1909.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

7. Band. Jahr 1910. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Nachträge zur Ätherfrage.

Von **Hans Witte.**

A. Einleitung.

§ 1. Der Verzicht der theoretischen Physik auf den Äther.

Das vorletzte Stadium der mathematischen Theorie der Elektrodynamik im umfassenden Sinne des Wortes war durch die Hypothese der Existenz eines Stoffes charakterisiert, der mit dem „Wärmestoff", den „magnetischen Flüssigkeiten" usw. gewissermaßen auf einer Stufe stand.

Das war der Äther.

Der Äther war zunächst für die Optik erfunden und dort durchgängig angenommen worden, weil man seinerzeit nicht imstande gewesen wär, die Lichterscheinungen ohne diese Hypothese zu erklären. Als man später die von hervorragenden Geistern vorausgesagten, heute allgemein bekannten Zusammenhänge zwischen Optik und Elektrodynamik entdeckt und als man ferner aus der Feststellung der endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit aller elektromagnetischen Störungen die Überzeugung geschöpft hatte, daß man sich die Gesamtheit der elektrischen

Erscheinungen nicht ohne einen vermittelnden Stoff verständlich machen könnte, hatte der Lichtäther die fernewirkenden elektrischen Flüssigkeiten abgelöst und war zum elektromagnetischen Äther geworden oder zum „Äther“ schlechthin (die gesamte Elektrodynamik zur Physik des Äthers im Gegensatze zur Physik der ponderablen Materie). Immer aber war er ein ad hoc erfundenes Medium geblieben und seine Existenzberechtigung hatte nur darauf beruht, daß man gewisse elektromagnetische Erscheinungen ohne ihn nicht erklären konnte, und daß die aus der Annahme seiner Existenz abgeleiteten Maxwell-Hertz-Heavisideschen Feldgleichungen einen hohen heuristischen Wert besaßen.

Beide Stützen für die Existenzberechtigung der Ätherhypothese waren dann nach Ablauf einer gewissen Zeit ins Wanken gekommen. In weiteren Kreisen hatte die Ätherhypothese kaum angefangen, die noch älteren Anschauungen von den fernewirkenden elektrischen Flüssigkeiten zu verdrängen, da mußte sie bereits die ersten Stöße gegen ihre eigenen Grundlagen erleiden. Es wurden erst einzelne und dann in rascher Folge immer mehr hochbedeutsame elektrische Erscheinungen aufgefunden, für deren Erklärung die Ätherhypothese zum wenigsten keineswegs förderlich war, für deren Entdeckung sie vollends nicht das geringste geleistet hatte. Und wenn zuerst wohl noch die Ansicht möglich gewesen war, es handele sich nur um eine vorübergehende Erschütterung der Hypothese, so zeigte sich sehr bald, daß ein wirklicher Bruch unvermeidlich war. Die Ätherhypothese stellte sich schließlich direkt als unvereinbar mit den neueren Fortschritten heraus, sie wurde ausdrücklich aufgegeben.

Zwei Daten mögen aus der neuen Entwickelungsreihe herausgegriffen werden.

Der erste, mit der Maxwell-Hertz-Heavisideschen Theorie und infolgedessen auch mit der Ätherhypothese entschieden unverträgliche Schritt war der, den Herr H. A. Lorentz[1]) vollziehen mußte, als er die genannte Theorie zur Elektronentheorie erweiterte bzw. umarbeitete. Die Theorie erwies sich durchführbar nur unter ausdrücklicher Einführung einer mechanisch, d. h. durch den Äther, nicht erklärbaren resultierenden Kraftwirkung bei den im engeren Sinne elektrodynamischen Vorgängen; den letzten Schritt hat bisher das Relativitätsprinzip ausgeführt, das von vornherein auf den Äther zu verzichten genötigt ist.

---

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden 1895 (Neudruck Leipzig 1906), §§ 15—17.



Ob die jetzige Form der Theorie in allen Einzelheiten die endgültige sein mag, darf dahingestellt bleiben. Jedenfalls aber spricht man nur die ziemlich allgemein aus dem neueren Entwicklungsgange gezogene Folgerung aus, wenn man den Bruch der theoretischen Physik mit dem Weltäther als eine abgeschlossene Tatsache, als einen irreversiblen Vorgang betrachtet. Die Theorie der Elektrodynamik befindet sich in einem gänzlich neuen Stadium, und es ist zweifellos die Aufgabe der modernen theoretischen Physik, auf dem neuen Wege fortzuschreiten.

§ 2. Jetzt noch eine Untersuchung über den Äther?

Es muß in der Tat auffallen, wenn jetzt, angesichts dieser neuen Sachlage, noch eine Untersuchung über den Äther erscheint. Und das Befremden wird sich nur noch steigern, sobald man einmal genauer prüft, welche Stellung die Hypothese der Existenz des „elektromagnetischen Äthers" während der verhältnismäßig nicht eben langen Dauer ihrer Herrschaft (kaum $^1/_4$ Jahrhundert) eigentlich eingenommen hat.

Allerdings ist nicht zu leugnen, daß der Äther ziemlich viel von sich reden gemacht hat, wohl mehr als die anderen schon früher begrabenen Hilfsstoffe der theoretischen Physik. Besonders in weiteren Kreisen hat man sich reichlich mit ihm beschäftigt. Das ist indessen eine Erscheinung, die sich durch die vielbesprochene Tatsache erklärt, daß die Physik auf ihrem Wege von einem pluralistischen Weltbild neuerdings bis zu einem Dualismus (Mechanik — Elektrodynamik) gelangt ist und nun vor der wichtigen und auch philosophisch interessanten Frage steht, ob ein Monismus möglich sein und wie er aussehen wird. Diese Tatsache hat den Lichtäther, bald nachdem er sich zum „elektromagnetischen Äther" entwickelt hatte, weiterhin zum „Weltäther" werden lassen, zum Weltäther, dessen Vorhandensein, dessen Eigenschaften, dessen Bewegungs- und Spannungszustände nach den in jenen Kreisen auch heute noch nicht verschwundenen Ansichten die ganze physikalische Welt mechanisch erklären, das endgültige physikalische und zwar mechanische Weltbild liefern sollten.

In Wahrheit aber ist der Äther von der Erreichung dieses Zieles immer durch eine weite Kluft getrennt geblieben. Denn selbst in der Elektrodynamik, also als eigentlicher elektromagnetischer Äther, hat er es niemals bis zu einer festen, eindeutigen Gestalt zu bringen vermocht. Eine auch nur einigermaßen bestimmte Form der Ätherhypothese ist niemals zur Annahme gelangt. Hatten doch sogar schon beim Lichtäther einander zwei Hauptgruppen (einerseits Fresnel, anderseits

Neumann-Mac Cullagh) von ganz wesensverschiedenen Theorien gegenübergestanden in einem jahrzehntelangen, heftigen Kampfe, dessen Entscheidung der eigentliche Lichtäther nicht mehr erlebt hat. Beim elektromagnetischen Äther war weiterhin im Laufe der Zeit eine kaum übersehbare Reihe von angefangenen mathematischen Versuchen veröffentlicht worden, die dem Äther die verschiedenartigsten Eigenschaften, Bewegungen usw. beilegten und von denen im großen und ganzen, soweit sie eben mathematisch entwickelt waren, die eine so gut oder so schlecht wie die andere den tatsächlichen Erscheinungen gerecht zu werden schien. Ja es hatte sich schließlich, angesichts der offenbar vorhandenen Vieldeutigkeit und außerdem noch veranlaßt durch gewisse theoretische Überlegungen, allgemein die Überzeugung durchgesetzt, die Anzahl der mathematisch denkbaren Äthertheorien sei schlechthin unübersehbar und unendlich groß; so daß man sich des Eindruckes kaum erwehren konnte, daß mit dem Äther einfach eine Unbestimmtheit zuviel in die Gleichungen eingeführt sei, daß man künstlich gewissermaßen für ein Gleichungssystem von n Gleichungen $n+1$ Unbekannte geschaffen habe, von denen die letzte eben der physikalischen Realität entbehre. Von Einzelheiten wird nachher noch die Rede sein; hier wird genügen, wenn beispielsweise an einige der verschiedenen Werte für die Dichtigkeit des Äthers erinnert wird, die von namhaften Physikern aus einzelnen Äthertheorien geschlossen worden sind. Lord Kelvin schätzte die Ätherdichte auf mindestens $5 \cdot 10^{-18}$ gr/cm^3, V. Bjerknes gab etwa 10^{-8} an, bei einer Schätzung von Sir Oliver Lodge lautete die Größenordnung 10^{+12}, danach hätte der Äther also etwa 100 Milliarden mal dichter sein müssen als Blei. Daß bei jeder einzelnen Äthertheorie dem hypothetischen Medium Eigenschaften zugeschrieben werden mußten, die von den bekannten und verständlichen Eigenschaften der wägbaren Stoffe durchweg sehr abwichen, steht gleichfalls noch in allgemeiner Erinnerung.

Überdies ist es ja eine wenig erörterte, aber in Physikerkreisen allgemein bekannte Tatsache, daß die Weltätherhypothese schon in denjenigen Jahren ihrer kurzen Herrschaft, die nach der Meinung weiterer Kreise ihre Blütezeit hätten bedeuten sollen, von vielen Seiten beinahe totgeschwiegen wurde, wenn es sich etwa in akademischen Vorlesungen und dergleichen um die Begründung der Elektrodynamik handelte. Man betrachtete zum Beispiel die Ausdrücke für die Energie als gegeben und deduzierte die Maxwellschen Gleichungen aus dem Energieprinzip oder man setzte auch wohl einfach die Gleichungen selber als irgend woher geschöpft und vorhanden voraus. Ja in der Optik, der eigent-

lichen Heimatstätte des Äthers, ist oft genug in Wort und Schrift geradezu ein Gegensatz zwischen elektromagnetischer und elastischer Lichttheorie zum Ausdruck gebracht worden zu einer Zeit, als von Fernerstehenden noch durchweg an den im Weltäther verkörperten endgültigen Sieg des mechanischen Weltbildes geglaubt wurde.

Alles dies könnte denn doch, so scheint es, höchstens gelegentlich eine populäre Arbeit über den vorliegenden Gegenstand rechtfertigen, mit der Absicht, eben jene weiteren Kreise über die endgültig veränderte Sachlage aufzuklären; also nochmals die Frage: Wozu jetzt noch eine mathematische Untersuchung über den Äther? — — —

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß sich die Dinge in der Tat so darstellen, wenn man die neuere Entwicklung ins Auge faßt und wenn man mit ihren Erfolgen vergleicht, was der Äther in eben dieser neueren Zeit an positiven Leistungen aufzuweisen hat. Das tatsächliche Aufhören positiver Leistungen auf seiten des Äthers und die tatsächlichen Erfolge der auf den Äther verzichtenden Theorien sprechen gegen den Äther. Und Tatsachen entscheiden.

Indessen könnte man gerade im Hinblick auf die Frage nach den Tatsachen vielleicht doch zu gewissen Bedenken gelangen.

Man könnte etwa einwenden — und solche Einwände sind wirklich erhoben worden — daß doch ein Unterschied sei, ob es sich um Tatsachen der Theorie oder um Tatsachen des Experimentes handele. Ein eigentlich experimentelles Experimentum crucis — etwa wie seinerzeit bei Newtons Emissionstheorie — liege gegen die Ätherhypothese nicht vor; ja es könne gar nicht vorliegen, gerade weil eben niemals eine bestimmte eindeutige Gestalt der Ätherhypothese existiert habe. Und was eben diese Vieldeutigkeit der Ätherhypothese anlange, so komme es — wird man weiter einwenden können — bei theoretischen Fragen auch zum Teil darauf an, wie man die Dinge sehen will. Man könne doch mit gleichem Rechte an die unendlich große Anzahl der mathematisch denkbaren Gestalten der Ätherhypothese die Hoffnung knüpfen, daß sich wenigstens die eine oder die andere dieser Theorien am Ende doch noch als exakt durchführbar erweisen werde. Ebenso habe man das Recht, gegenüber jenen neueren Fortschritten der Theorie einen eigenen, skeptischen Standpunkt einzunehmen; um so mehr, als mit dem Äther zugleich der altvertraute Gedanke an ein mechanisches, stoffliches Weltbild fallen würde, der doch in früherer Zeit zweifellos einen erheblichen heuristischen Wert bewiesen habe, wie er ja auch aus didaktischen und anderen Gründen bis auf den heutigen Tag in den verschiedensten Lehrbüchern usw. der Physik sowohl als Grundlage wie

als Endziel beibehalten werde. Und schließlich sei es überhaupt bedenklich, eine Theorie nur durch eine andere Theorie vertreiben zu wollen.

Es ist nicht erforderlich und auch wohl nicht richtig, alle diese Einwände anzuerkennen. Einen Unterschied zwischen Tatsachen der Theorie und Tatsachen des Experimentes gibt es nur dann, wenn die Theorie mangelhaft ist. Die Mängel haben sich aber eben auf der Seite der alten Theorie gezeigt, sonst hätte man die neue gar nicht aufgestellt. Immerhin wird man jedoch einen gewissen berechtigten Kern in den Einwänden nicht verkennen dürfen.

Die moderne Physik hat mit dem Äther gebrochen, die neueren Anschauungen haben Erfolge gehabt. Aber es bleibt die Tatsache bestehen, daß es nur ein Bruch gewesen ist, ein plötzliches Abbrechen. Man kann gerade im Hinblick auf die unendlich vielen Gestaltungsmöglichkeiten der Ätherhypothese einen entscheidenden, auf einem Durchprüfen aller der unendlich vielen denkbaren Gestalten beruhenden, allgemeinen Unmöglichkeitsbeweis vermissen. Der alte Weg ist einfach verlassen, auf dem neuen Wege ist vorwärts gestürmt worden, ohne daß man recht versucht hätte, in die unendlich vielen Verzweigungen, die der alte Weg enthält, einzeln einzudringen und so zu beweisen, daß das Verlassen des alten Weges, daß das Aufgeben des Äthers eine Notwendigkeit war.

Ein Problem ist also in der Tat noch vorhanden. Es kommt zum Ausdruck in der Frage:

Wenn man nun einmal ganz von den neueren Fortschritten absieht — von der mathematischen Begründung der Elektronentheorie, vom Relativitätsprinzip usw. — und sich ganz auf jenen vorletzten Standpunkt der Anschauungen und der Kenntnisse zurückbegibt; wenn man sich gewissermaßen an den Scheideweg versetzt, d. h. unmittelbar vor die Stelle, an der die beiden Wege in der Folge endgültig auseinandergegangen sind: Läßt sich dann nicht vielleicht schon auf dem Grunde jenes Standpunktes beweisen, daß, auch abgesehen von den bezeichneten neueren Fortschritten der Theorie, die Ätherhypothese schon damals unhaltbar gewesen ist?

Die folgende Untersuchung behauptet: Der Beweis läßt sich in der Tat führen. Es läßt sich eine neue Methode angeben, die — unter einem einzigen, durch die Erfahrung gerechtfertigten und sogleich noch zu besprechenden Vorbehalte — in der Tat den Nachweis liefert:

Die Ätherhypothese war schon auf dem Grunde des damaligen, d. h. jenem vorletzten Stadium entsprechenden Standes des Wissens unhaltbar.

§ 3. Die neue Methode.

Ohne eine neue Methode ist eine allgemeine Untersuchung über den Äther allerdings nicht möglich. Das von den Urhebern der vorhandenen Äthertheorien seinerzeit benutzte Verfahren kann für diesen Zweck nicht ausreichen. Denn jenes Verfahren bestand, der Vieldeutigkeit des Problems entsprechend, darin, daß man bald diese, bald jene mehr oder weniger naheliegenden Annahmen aufzustellen versuchte, also gewissermaßen auf Geratewohl probierte. Was fehlte, war der gemeinsame Plan.

Voraussetzung für ihn wäre ein systematischer Überblick gewesen, der das Gesamtgebiet aller mathematisch denkbaren Äthertheorien der Elektrodynamik umfaßte.

Die neue Methode besteht darin, daß ein derartiges systematisches Verfahren zunächst als durchführbar nachgewiesen (Abschnitt B I) und dann als Grundlage für den geplanten Unmöglichkeitsbeweis benutzt wird (Abschnitt B II).

Es ist klar, daß das Auffinden eines solchen systematischen Verfahrens, d. h. einer erschöpfenden Umgrenzung und Einteilung des Gesamtgebietes aller von vornherein denkbaren Äthertheorien, auch den Keim zu einem anderen wichtigen Ergebnis in sich tragen muß. Wenn nämlich doch noch eine Möglichkeit bestehen sollte, den Äther zu halten, dann muß nach Feststellung des Gesamtbereiches und nach Ausscheiden der in der Einzeluntersuchung als undurchführbar nachweisbaren Theorien diese bisher verborgen gebliebene Rettungsmöglichkeit unter allen Umständen aufgedeckt werden.

Eins der beiden Ergebnisse wird demnach von der neuen Methode erwartet werden dürfen: Entweder eine durchführbare Äthertheorie, oder der angekündigte allgemeine Unmöglichkeitsbeweis [1]).

---

1) Die vorliegende Untersuchung faßt meist stark kürzend, stellenweise erweiternd den Inhalt der folgenden früheren Arbeiten des Verfassers über denselben Gegenstand zusammen (im folgenden kurz mit A bis H bezeichnet): A. „Mechanische Erklärung der elektrischen Erscheinungen", Berlin, Verlag von E. Ebering 1906; B. „Über den gegenwärtigen Stand der Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen", Vortrag, gehalten in der physikalischen Abteilung der 78. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart, Verh. d. D. Physik. Ges. **8**, 497—510, 1906; Physik. Zeitschr. **7**, 779—785, 1906; C. „Weitere Untersuchungen über die Frage nach einer mechanischen Erklärung der elektrischen Erscheinungen unter der Annahme eines kontinuierlichen Weltäthers", Ann. d. Phys. (4) **26**, 235—311, 1908; D. „Die Ab-

§ 4. Kontinuierlicher Äther. Reiner Äther.

Der am Schlusse des zweiten Paragraphen bezeichnete Vorbehalt bei dem Unmöglichkeitsbeweise ist der folgende:

Nach Maßgabe der durch die Erfahrung gegebenen Tatsachen (und natürlich auch entsprechend den allgemein herrschenden Anschauungen der Physiker) wird von den unendlich vielen von vornherein denkbaren Gestalten der Ätherhypothese jede einzelne nur so lange als in Betracht kommend angesehen, wie sie sich mit der Annahme vereinen läßt: Der „reine Äther" — d. h. der Äther außerhalb der ponderablen Materie und abgesehen von den Elektronen — zerfällt nicht in „Ätheratome", sondern ist ein vollkommenes Kontinuum.

Welche Gründe gegen die Hilfsannahme von Ätheratomen sprechen, wie gänzlich physikalisch unbegründet die Hoffnung ist, man werde mit einer solchen ungeheuerlichen Zusatzhypothese mehr erreichen als mit der ursprünglichen Annahme eines kontinuierlichen reinen Äthers, das ist an verschiedenen Stellen von verschiedenen Seiten ausgeführt worden. Ich darf mir vielleicht erlauben, auf frühere Darstellungen hinzuweisen [1]). Im folgenden wird als zugestanden angesehen, daß nur ein kontinuierlicher Aufbau des reinen Weltäthers für die Ätherhypothese selber und damit auch für den beabsichtigten Unmöglichkeitsbeweis in Betracht kommt. Jede einzelne Äthertheorie gilt (wenn sich nicht vorher andere allgemeine Gegengründe herausstellen) unbedingt in demjenigen Augenblicke als erledigt, wo sie sich als mit einem kontinuierlichem reinen Äther unverträglich herausstellt. Die ganze Ätherhypothese gilt als unhaltbar, der ganze Unmöglichkeitsbeweis gilt als geliefert, sobald der Nachweis gelungen ist:

Schon auf Grund des damaligen (s. o.) Standes des Wissens war mit der ursprünglichen und allein aussichtsvollen Annahme eines kontinuierlichen reinen Äthers keine einzige der unendlich vielen von vornherein denkbaren Äthertheorien der Elektrodynamik vereinbar.

Das ist der Unmöglichkeitsbeweis, den die vorliegende Unter-

---

lehnung der Materialismushypothese durch die heutige Physik", Ostwalds Annalen der Naturphilosophie **8**, 95—130, 1909; E. „Die Monismusfrage in der Physik", ebenda **8**, 131—136, 1909; F. „Über die Bjerknessche hydrodynamische Analogie zu den elektrischen Erscheinungen", Ann. d. Phys. (4) **30**, 337—348, 1909; G. „Vom Wesen der Elektrizität", Elektrotechnische Zeitschrift **30**, No. 48 u. 49, 1909; Die Welt der Technik **72**, No. 3 u. 4, 1910; H. „Besonderes und Allgemeines zur Weltätherfrage", Ann. d. Phys. (4) **32**, 382—410, 1910.

1) H. Witte, A, 216ff.; C, 298ff.; D, 122ff.

suchung auf dem Grunde jenes vorletzten Stadiums der Forschung leisten will.

Ich füge die Bemerkung an, daß die Untersuchung in der Lage ist, durchweg und grundsätzlich vom Innern der ponderablen Materie absehen zu können. Die Unmöglichkeitsbeweise verlaufen sämtlich so, daß schon beim reinen Äther jede einzelne Theorie scheitert; auf das Innere der ponderablen Materie einzugehen, ist nirgends nötig. Die vorliegende Darstellung wird deshalb (von den früheren Veröffentlichungen teilweise abweichend) grundsätzlich nur von den Feldern im reinen Äther handeln, Sie wird infolgedessen u. a. nicht erörtern, ob bei den einzelnen Äthertheorien die Verschiedenheiten der Dielektrizitätskonstante usw. zweckmäßig in der bekannten älteren Weise durch verschiedene Dichte oder Elastizität usw. des Äthers zum Ausdruck zu bringen oder aber, den neueren Anschauungen entgegenkommend, auf die Elektronen zu werfen sind. Allerdings kann man meistens mit leichter Mühe verfolgen, daß die Schwierigkeiten bei der älteren Auffassung noch größer sind. Indessen wird die vorliegende Untersuchung auf diese und ähnliche Spezialfragen nur gelegentlich hinweisen, um die geschichtlichen Beziehungen herzustellen, z. B. mit der alten Optik, im übrigen aber sieht sie von ihrer Verfolgung ab. Erst recht bleiben Inhomogenität, Anisotropie usw. in bekannter Weise außer Betracht.

§ 5. Mathematische Formulierung der Ätherhypothese.

Wie ist nun die Ätherhypothese, die als undurchführbar nachgewiesen werden soll, entsprechend jenem vorletzten Stadium der Forschung mathematisch zu formulieren?

Es empfiehlt sich, die beabsichtigte Formulierung vorerst vollständig zu entwickeln und dann hinterdrein festzustellen, daß jenes vorletzte Stadium der Forschung richtig wiedergegeben ist.

Da der Äther die elektrischen Erscheinungen mechanisch erklären soll, muß er zunächst zwei Bedingungen erfüllen, eine auf der mechanischen und eine andere auf der elektromagnetischen Seite.

Erstens muß er der allgemeinen Bewegungsgleichung genügen, der jedes Medium unterliegt[1]). Die Gleichung soll kurz (M_1) heißen und in der Form zugrunde gelegt werden

$$(M_1) \dots . k \cdot \frac{d\mathfrak{q}}{dt} = \mathfrak{Q}.$$

Dabei bezeichnet t die Zeit, d/dt den totalen (substanziellen) zeitlichen

1) Man kann auch z. B. vom Hamiltonschen Prinzip ausgehen, oder von den Lagrangeschen Bewegungsgleichungen zweiter Art.

Differentialquotienten, der Vektor $\mathfrak{q}$ die Verschiebung, der Vektor $\dot{\mathfrak{q}} = d\mathfrak{q}/dt$ die Geschwindigkeit des Äthers, der Vektor $\mathfrak{Q}$ die resultierende Kraft pro Volumeinheit und der Skalar k, der konstant oder veränderlich sein mag, die Trägheit des Äthers pro Volumeinheit.

Zweitens muß mit dieser allgemeinsten Ätherbewegungsgleichung (M_1) das System der elektromagnetischen Feldgleichungen identisch sein bzw. es muß sich als ein Spezialfall von (M_1) nachweisen lassen. Dies Gleichungssystem soll kurz $(E_{1/2})$ heißen und für den reinen Äther in der Form benutzt werden

$$(E_{1/2})\ldots\ldots \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = c \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{H} \\ -\dfrac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = c \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{E} \end{cases}$$

wobei wieder t die Zeit bedeutet, $\partial/\partial t$ den partiellen (lokalen) zeitlichen Differentialquotienten, die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die elektrische und die magnetische Feldstärke und schließlich der Skalar c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Störungen im reinen Äther.

Wollte man indessen die Ätherhypothese in dieser allgemeinen Form stehen lassen, so wäre eine Diskussion kaum möglich. Da die einzelnen Glieder von (M_1) gar keiner Beschränkung unterworfen sind, da insbesondere die rechte Seite $\mathfrak{Q}$ den Charakter einer völlig unbestimmten Funktion hat, ist (M_1) wohl zweifellos, rein mathematisch betrachtet, allgemeiner als $(E_{1/2})$.

Tatsächlich aber erfordert die physikalische Bedeutung der Ätherhypothese noch eine gewisse Einengung auf der mechanischen Seite, die dann ihrerseits wieder durch die Anerkennung einer weiteren entsprechenden Gleichung auf der elektromagnetischen Seite bedingt wird.

Nicht alle mit (M_1) rein mathematisch verträglichen Bewegungs- und Spannungszustände sind nämlich, wie allgemein bekannt ist, „mechanisch verständlich". Nach der gewöhnlichen Auffassung handelt es sich um zwei Beschränkungen, deren Erfülltsein als Kriterium für mechanische Verständlichkeit der Bewegung gilt.

Die erste Beschränkung, die in Betracht kommt, wird durch die Kontinuitätsgleichung dargestellt

$$(M_2)\ldots\ldots \frac{\partial k}{\partial t} = -\operatorname{div}(k \cdot \dot{\mathfrak{q}}).$$

Diese Gleichung wird in der folgenden Untersuchung nicht für unbedingt verbindlich gehalten. Eine der wichtigsten Äthertheorien (Lord Kelvins quasirigider Äther) kommt nämlich mit ihr in Konflikt, soll aber nicht auf Grund dieser einen Schwierigkeit abgelehnt werden.

Unbedingt notwendig ist dagegen die zweite Beschränkung. Sie bezieht sich auf die rein formell durch bekannte Umformungen aus M_1 ableitbare Energiegleichung und besteht in der Forderung, daß in dieser Energiegleichung alle Glieder mechanisch deutbar sein müssen. Danach darf die Energiegleichung nur enthalten:

1. Änderungsgeschwindigkeit der kinetischen Energie T,
2. Änderungsgeschwindigkeit der potentiellen Energie U,
3. Energieströmung $\mathfrak{S}'$,

sie muß sich also, auf eine bestimmte Stelle bezogen, schreiben lassen

$$(M_3) \ldots \frac{\partial}{\partial t}(T + U) = -\operatorname{div} \mathfrak{S}'$$

und es muß sich im besonderen die kinetische Energie T, abgesehen von etwaigen Zusatzgliedern höherer Ordnung, die nach neuesten Hypothesen bei außerordentlich schnellen Bewegungen hinzukommen könnten (vgl. § 8), auf die Normalform $(k/2) \cdot \dot{\mathfrak{q}}^2$ bringen lassen (ob sie in dieser Normalform gegeben sein muß, davon später), die potentielle Energie U auf eine andere mechanisch verständliche Form (Kompressionsenergie des Äthers, Energie der Verdrehungen seiner Volumelemente oder dergl.), und schließlich die Energieströmung der von den Drucken usw. im Äther durch die Oberfläche geleisteten Arbeit entsprechen.

Soll diese mechanische Ätherenergiegleichung (M_3) nun aber die wirklichen Energieumsätze im elektromagnetischen Felde darstellen, so muß sie ihrerseits wieder mit derjenigen Energiegleichung identisch sein, die sich auf der elektromagnetischen Seite aus $(E_{1/2})$ ableiten läßt:

$$(E_3) \ldots \frac{\partial}{\partial t}(W_e + W_m) = -\operatorname{div} \mathfrak{S}$$

und deren einzelne Glieder die Form und Bedeutung haben:

$W_e = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2$ ist die elektrische Energie pro Volumeinheit,

$W_m = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{H}^2$ ist die magnetische Energie pro Volumeinheit,

$-\operatorname{div} \mathfrak{S} = -\frac{c}{4\pi} \operatorname{div} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]$ ist die durch die Energieströmung in der Zeiteinheit der Volumeinheit zugeführte Energie.

Identität der einzelnen Glieder in der Reihenfolge, wie sie geschrieben sind, ist natürlich nicht erforderlich. Denn einmal beruht die Anordnung auf Übereinkommen, ferner aber ist auf der mechanischen Seite die potentielle Energie U (ebenso der Energiestrom $\mathfrak{S}'$, es genügt indessen, auf diese eine Unbestimmtheit hinzuweisen) der Form und dem mechanischen Sinne nach völlig unbestimmt.

Bis hierhin gehen die Einschränkungen, die der Ätherhypothese durch das Energieprinzip auferlegt werden.

Die allgemeine mathematische Formulierung der Ätherhypothese, wie sie der folgenden Untersuchung zugrunde gelegt werden soll, ist damit abgeschlossen. Eine jede spezielle Äthertheorie ist natürlich nur dann vollständig formuliert, wenn sie sowohl für die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ wie für die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ mittels eindeutiger Beziehungsgleichungen genau die beabsichtigte mechanische Bedeutung angibt. Weitere Einengungen finden dagegen nicht statt.

Bestehen bleibt also die mathematische und physikalische Unbestimmtheit der potentiellen Energie U. In ihr kommt die unendlich große Anzahl der Äthertheorien zum Ausdruck, die man von vornherein für mathematisch denkbar halten muß. Diese unendlich große Mannigfaltigkeit der mathematisch denkbaren Äthertheorien wird also in der gewählten mathematischen Formulierung der Ätherhypothese gewahrt, sie bildet den Ausgangspunkt für die Untersuchung. —

Jetzt noch ein paar Worte zur Rechtfertigung der gewählten mathematischen Form der Gleichungen (M) und (E) und insbesondere über die Frage, ob sie in dieser Form dem damaligen Stande des Wissens entsprechen.

Bezüglich der mechanischen Gleichungen sind wohl keine weiteren Bemerkungen nötig. Die Bewegungsgleichung ist zweifellos allgemein genug; da der Vektor $\mathfrak{Q}$ völlig unbestimmt gelassen ist und der Skalar k ebenfalls, so drückt sie eben nichts weiter aus als die bloße Tatsache, daß irgend etwas (unbestimmt, was) sich irgendwie bewegt oder ruht. Die Beschränkungen, die hinzugefügt werden mußten, sind unzertrennlich mit der Tatsache verbunden, daß dasjenige, was sich bewegt, eben ein Stoff und zwar ein kontinuierliches Medium sein soll.

Auf der elektromagnetischen Seite muß dagegen eine Abweichung ausdrücklich freigelassen werden. Aus der Maxwellschen Theorie lassen sich gewisse Folgerungen über die Bewegungen des reinen Äthers ziehen. Sie sind von verschiedenen Autoren diskutiert worden, man hat die Bewegungen auch gesucht, aber nie etwas derartiges gefunden [1]). Es handelt sich dabei um eine ganz bestimmte resul-

1) v. Helmholtz, „Folgerungen aus Maxwells Theorie über die Bewegungen des reinen Äthers", Wied. Ann. **53**, 135, 1894; W. Wien, Referat, und H. A. Lorentz, Korreferat „Über die Fragen, welche die translatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen", Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte in Düsseldorf 1898, Leipzig 1899 (2) 1, S. 47; Beilage zu Wied. Ann. **65**, 1898; G. Mie, „Über mögliche Ätherbewegungen", Wied. Ann. **68**, 129, 1899.

tierende Kraft auf den reinen Äther, die in einer nahen Beziehung zum Energiestrom steht und bei allen im engeren Sinne elektrodynamischen Vorgängen von der Maxwellschen Theorie geliefert wird. Die Forderung, daß sich der Äther gerade in dieser Weise bewegt, darf selbstredend nicht allgemein erhoben werden, denn dadurch würden aus der unendlichen Mannigfaltigkeit der mathematisch denkbaren Theorien von vornherein alle bis auf eine einzige ausgeschaltet.

Im übrigen aber wird der zugrunde zu legende Stand des Wissens ausdrücklich eben dadurch gekennzeichnet, daß im „reinen Äther" die Maxwell-Hertz-Heaviside-Lorentzschen Gleichungen $E_{1/2}$ und E_3 als richtig gelten.

Darin liegt dann allerdings, wie ganz und gar nicht geleugnet werden soll, eine gewisse Voraussetzung. Das Endergebnis ist ganz sicher nur dann exakt bewiesen, wenn die Voraussetzung richtig ist. Die Voraussetzung sagt aber im letzten Grunde doch weiter nichts. als daß gewisse Experimente richtig angestellt und richtig gedeutet worden sind, sie bedeutet also tatsächlich kein Aufbauen auf den Flugsand einer vagen Theorie, sondern auf dem gesicherten Boden des Experimentes. Ohne eine solche Voraussetzung wird man aber Unmöglichkeitsbeweise wie die, um die es sich hier handelt, wohl niemals führen können. Auch die klassischen, weittragendsten Unmöglichkeitsbeweise in der Physik, die gegen ein Perpetuum mobile erster und zweiter Art, stehen und fallen mit der Richtigkeit und richtigen Deutung der ihnen zugrunde liegenden Experimente. So liegt die Sache prinzipiell eben auch hier. Es ist wunderbar genug, daß man auf Grund dieser wenigen und so wenig in die Einzelheiten hinabsteigenden Voraussetzungen überhaupt so allgemeine und weittragende Ergebnisse ableiten kann.

Für die beiden Hauptteile der Untersuchung, B I und B II, werden die Voraussetzungen übrigens in verschiedenem Grade herangezogen. Im ersten in erheblich geringerem, im zweiten in größerem Umfange. Wie weit, wird der Übersichtlichkeit halber, und damit alle Mißverständnisse ausgeschlossen bleiben, in besonderen Paragraphen zusammengestellt werden; für B I in § 6, für B II in § 9.

B. I. Die erschöpfende Einteilung.

§ 6. Voraussetzungen für die erschöpfende Einteilung.

Die Untersuchung geht, wie gesagt, von dem Standpunkte aus, von dem aus das Gebiet schlechthin unendlich groß und unübersehbar erscheint.

Der Abschnitt B I beweist zunächst: Die Anzahl der mathematisch denkbaren Äthertheorien ist, wenn sie auch unendlich groß sein mag, jedenfalls in gewissen genau definierbaren Beziehungen begrenzt. Gleichzeitig unterwirft der Abschnitt alle diese, vorläufig noch unendlich vielen, Denkbarkeiten einer erschöpfenden Einteilung in eine endliche Anzahl von Gattungen, die voneinander durch eindeutig kennzeichnende Merkmale unterschieden sind und eben dadurch die Aufsuchung und Umgrenzung aller einzelnen Möglichkeiten vorbereiten, wenn auch jede einzelne Gattung vorerst noch als unendlich viele Denkbarkeiten umfassend anzusehen ist. Ferner deutet er den Hauptweg an, auf dem die einzelnen und einzeln zu untersuchenden Möglichkeiten gefunden werden können und entwickelt schließlich unter Benutzung dieses Fingerzeiges den Plan, nach dem im Abschnitt B II innerhalb der Gattungen die einzelnen in Betracht kommenden Möglichkeiten als verhältnismäßig gering an Zahl nachgewiesen und einzeln durchgeprüft werden sollen. —

Vor Eintritt in den Beweis noch die angekündigte Zusammenstellung der Voraussetzungen.

Der Abschnitt B I setzt nicht die gesamten Gleichungen des § 5 voraus und erst recht nicht die Gesamtheit der Folgerungen, die sich aus den Gleichungen ziehen lassen, sondern nur zweierlei. Die zweite Voraussetzung ist eine Voraussetzung rein physikalischer Natur, sie stellt eine Erfahrung bezüglich der beiden Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ fest, sie soll indessen erst im Verlaufe der Deduktion (§ 7) herangezogen werden. Die erste Voraussetzung bezieht sich auf das Energieprinzip, es wird Gültigkeit und Identität der beiden Energiegleichungen (M_3) und (E_3) vorausgesetzt.

Da die allgemeine Annahme eines kontinuierlichen Aufbaues des reinen Äthers hier noch nicht benutzt wird, unterwirft die folgende Deduktion auch die nicht in Betracht kommenden atomistischen Äthertheorien derselben Einteilung.

§ 7. Deduktion des Schemas für die erschöpfende Einteilung.

Wenn man die Gleichungen (M_3) und (E_3) nebeneinanderstellt:

$$(M_3) \dots \frac{\partial}{\partial t}(T + U) = -\, div\, \mathfrak{S}'$$

$$(E_3) \dots \frac{\partial}{\partial t}(W_e + W_m) = -\, div\, \mathfrak{S},$$

so liegt am nächsten die Annahme, es müsse sich bei gleicher Energieströmung die eine der beiden elektromagnetischen Energien W_e und

W_m mit der kinetischen Energie T, die andere mit der potentiellen U des Äthers decken. Ob dabei etwa die elektrische Energie kinetisch gedeutet wird und die magnetische potentiell, oder ob man umgekehrt die Elektrizität auf Spannungszustände und den Magnetismus auf Bewegungen des Äthers zurückführen will, soll vorläufig unbeachtet bleiben, beide Möglichkeiten treten zu einer Gattung zusammen, die die Nummer III erhalten soll.

Es stellen sich nämlich sogleich noch zwei weitere Möglichkeiten heraus.

Erinnert man sich an die Hertzsche Mechanik, so wird man den Versuch für wichtig halten, nach Auffinden einer zu der Gattung III gehörenden Theorie die eine, bisher potentiell erklärte elektromagnetische Energie nachträglich ebenfalls noch auf Bewegungen des Äthers zurückzuführen. Gelingt das, dann hat man beide elektromagnetische Energien kinetisch erklärt. Die denkbaren Äthertheorien dieser Art sollen zu einer Gattung mit der Nummer II zusammengefaßt werden.

Bei der zuerst erwähnten Gattung III beruht von den Erscheinungsgruppen der Elektrizität und des Magnetismus die eine auf Bewegungen, die andere auf Spannungen des Äthers; bei der Gattung II beide auf Bewegungen; es erscheint notwendig, noch eine Gattung I zuzulassen, die alle Äthertheorien umfaßt, in denen Elektrizität und Magnetismus beide als Spannungszustände des Äthers aufgefaßt werden. Allerdings muß man sich von vornherein sagen, daß eine jede derartige Theorie aus dem Bereiche der bisherigen Erfahrung herausführen muß. Denn wie will man die Tatsache der Fortpflanzung der Wellen erklären, wenn alles in physikalischer Beziehung Existierende, nämlich der elektrische und der magnetische Anteil des Vorgangs, ganz und gar auf Spannungen und durchaus nicht auf Bewegungen beruht? Daß der Poyntingstrom dazu nicht helfen kann, läßt schon ein Blick auf die äußere Form der Gleichung (E_3) vermuten. Wenn die Gattung I trotzdem in die schematische Übersicht mit aufgenommen wird, so geschieht dies, um durch die hervortretende Symmetrie besser erkennen zu lassen, daß die Einteilung in der Tat erschöpfend ist. An die erste Stelle wird die Gattung gerückt, weil sie am schnellsten erledigt werden kann.

Dann lautet die schematische Übersicht über die deduzierten Möglichkeiten bis jetzt in leicht verständlicher Kürzung

Gattung I	Gattung II	Gattung III
pot., pot.	kin., kin.	kin., pot.

Die unterste Zeile sagt, daß Elektrizität und Magnetismus in Gattung I beide durch Spannungen, in Gattung II beide durch Bewegungen des Äthers erklärt werden sollen, in Gattung III beliebig eins durch Bewegungen, das andere durch Spannungen. Das Symbol für Gattung III könnte ebensogut pot., kin. heißen, da man aber unwillkürlich die Neigung hat, das erste Glied der elektrischen Feldstärke zuzuordnen, und da sich nachher die kinetische Deutung von $\mathfrak{E}$ als die allein in Betracht kommende erweisen wird, ist die Reihenfolge kin., pot. vorgezogen worden.

Durch diese drei Gattungen wird indessen der Gesamtbereich aller denkbaren Äthertheorien nicht erschöpft. Allerdings liegt bei ihnen von vornherein die größte Wahrscheinlichkeit, und unter ihnen wieder in ganz überwiegendem Maße naturgemäß bei der letzten Gattung III. Jedoch könnte man vielleicht zweifeln, ob eine Voraussetzung, die den Gattungen I—III gemeinsam zugrunde liegt, in vollem Umfange experimentell bewiesen ist. Die Definitionen der drei Gattungen sind jedesmal so zu verstehen, daß z. B. der ganze elektrische Teil $\mathfrak{E}$ des Feldes restlos mit einem physikalisch einheitlichen Spannungszustand identisch sein soll, usw. Die gemeinsame Voraussetzung ist also, daß sowohl der ganzen elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ wie der ganzen magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ bei allen elektromagnetischen Erscheinungen jeweils ein physikalisch einheitlicher Vorgang bzw. Zustand im Äther zugrunde liegt[1]. Nun haben ja freilich alle bisher in dieser Richtung angestellten Experimente die Auffassung von der „Einheit der elektrischen Kraft"[2] und der „Einheit der magnetischen Kraft"[2] bestätigt. Insbesondere bei der magnetischen Feldstärke zeigen schon die einfachsten Kraftlinienexperimente bei den verschiedenartigsten Erregungsursachen der Felder die vollkommenste Übereinstimmung, ja man hat außerdem Gründe genug für die Annahme, daß eine Scheidung zwischen statischen und dynamischen Feldern beim Magnetismus einfach deswegen des physikalischen Sinnes entbehrt, weil möglicherweise exakt magnetostatische Felder in der Natur gar nicht existieren. Eine Scheidung der magnetischen Feldstärke bzw. Energie in zwei oder gar mehr

---

1) Um Irrtümer zu vermeiden: Es handelt sich hier um die **Maxwell-Hertz-Heaviside**schen Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ oder um die **Lorentz**schen $\mathfrak{d}$ und $\mathfrak{h}$, aber nicht etwa um die Induktionen oder Polarisationen $\mathfrak{D}$ bzw. $\mathfrak{B}$. Die Teilung dieser letzteren Vektoren in einen Elektronen- und einen Ätherteil fällt hier ganz außer Betracht. Es kommt hier nur auf die reinen Ätherteile $\mathfrak{E}$ (bzw. $\mathfrak{d}$) und $\mathfrak{H}$ (bzw. $\mathfrak{h}$) selber an.

2) Die Ausdrücke finden sich bei H. **Hertz**.

wesensverschiedene Teile läßt sich in der Tat physikalisch nicht rechtfertigen, die „Einheit der magnetischen Kraft“ hat nach dem heutigen Stande des Wissens als unanfechtbare Tatsache zu gelten. Ein wenig anders steht aber die Sache bei der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$. Allerdings liegt auch bei ihr kein Experiment vor, das zu einer Scheidung nötigte. Indessen kann man wenigstens auf seiten der Theorie eine Handhabe ausfindig machen, wenn man danach sucht; und es wird sich doch sicherlich empfehlen, lieber die Einteilung und die Untersuchung durch einige unwahrscheinliche Gattungen zu belasten, als auch nur eine einzige physikalisch im geringsten begründbare Denkbarkeit zu übersehen. In der Theorie spielt in der Tat bei der elektrischen Feldstärke eine Scheidung eine gewisse Rolle bei der praktischen Berechnung der Probleme, und zwar gerade eine Scheidung in einen statischen (Potential-) und einen dynamischen Teil. Die Scheidung lautet:

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t},$$

wenn φ das skalare elektrische, $\mathfrak{A}$ das magnetische Vektorpotential bezeichnet. Es könnte doch vielleicht, dieser Scheidung entsprechend, hinter den elektrostatischen Kraftlinien ein anderer Äthervorgang stecken als hinter dem dynamischen Anteil der elektrischen Feldstärke bei schnell veränderlichen Zuständen, zumal bei der Elektrizität doch wohl ganz sicher sowohl dynamische wie auch streng statische Felder existieren. Den einen könnte etwa ein Bewegungsvorgang, den anderen ein Spannungszustand im Äther entsprechen; oder etwa beiden zwei wesensverschiedene Spannungszustände, usw. Diese Möglichkeit — also wesensverschiedene mechanische Deutung für die beiden Teile, den statischen (Potential-) und den dynamischen Teil der elektrischen Feldstärke; kurz gesagt, die „statisch-dynamische Scheidung der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$“ —, diese Möglichkeit soll deshalb für die schematische Einteilung und weiter auch für die folgende Einzeluntersuchung ausdrücklich offen gelassen werden. Und daneben dann doch wenigstens für die Einteilung auch die Scheidung der magnetischen Feldstärke in wesensverschiedene Teile, damit in der schematischen Übersicht wieder die Symmetrie gewahrt bleibt. Dann enthält man, indem man zunächst nur Zweiteilung berücksichtigt, folgendes Zusatzschema:

Gattung IV	Gattung V	Gattung VI
zwei, pot.	zwei, kin.	zwei, zwei

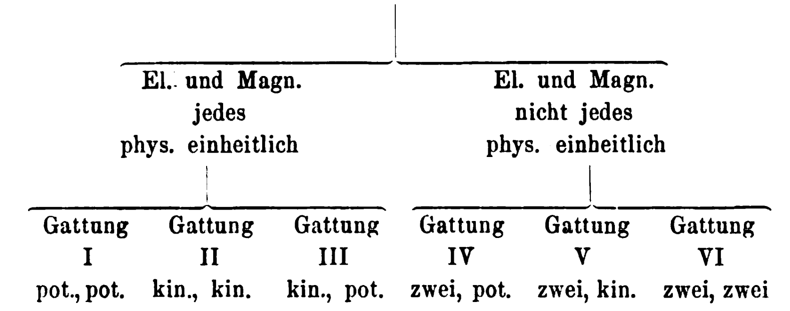
Man kann nämlich zunächst annehmen, daß nur eine der beiden Feldstärken in zwei Teile zerfällt; so ergeben sich Gattung IV und Gattung V, wenn man die andere Feldstärke einmal ganz durch einen Spannungszustand und das andere Mal ganz durch einen Bewegungszustand des Äthers zu deuten unternimmt. In Betracht kommen werden wegen der Einheit der magnetischen Kraft jedesmal nur solche Theorien, die die elektrische Feldstärke teilen wollen; aus diesem Grunde ist sowohl in Gattung IV wie in Gattung V das Symbol „zwei" an die erste Stelle gesetzt worden. Die Gattung VI steht, ähnlich wie oben die Gattung I, nur aus Symmetrierücksichten da. Man erhält sie, wenn man beide Feldstärken teilt, sie erfordert also unbedingt einen Zerfall der magnetischen Feldstärke in zwei Teile und scheidet deshalb aus. Der soeben deduzierte zweite Teil des Schemas weist also eine Gattung, die von vornherein ausscheidet, am Schlusse auf; die wichtigste Gattung steht bei ihm, wie sich nachher noch herausstellen wird, im Anfang, es ist die Gattung IV. Im ersten Teile des Schemas (Gattung I bis III) war dagegen die von vornherein ausscheidende Gattung am Anfange (I) untergebracht, die wichtigste an letzter Stelle (III); so daß also später beim Zusammenfügen der beiden Teile die zwei Hauptgattungen III und IV in der Mitte erscheinen werden, von den weniger wichtigen Gattungen eingerahmt.

Bisher sind sechs Gattungen deduziert worden. Wollte man nach dem Verfahren der Kombinationslehre in derselben Weise fortfahren, so würde das Schema endlos werden und die Anzahl der denkbaren Äthertheorien nicht nur unendlich groß, sondern unterschiedslos unbegrenzt bleiben. Um der Einteilung und dem Schema eine Grenze zu setzen, genügt es, die Erfahrung in ähnlicher Weise heranzuziehen, wie sie soeben nebenher bei der Ablehnung einer Scheidung der magnetischen Feldstärke benutzt wurde. Für eine Zerlegung irgendeiner der beiden Feldstärken in m e h r als zwei wesensverschiedene Teile liegt nicht der geringste Anlaß vor, so viele Tatsachen der Erfahrung man auch durchsuchen mag. Infolgedessen muß das Schema mit der bisher erreichten äußersten Gattung VI abbrechen, die rein formell noch denkbaren weiteren Glieder der Kombinationsreihe scheiden aus.

In diesem Heranziehen der Erfahrung bezüglich der Scheidung der Feldstärken, also im unbedingten Ablehnen einer Drei- und Mehrteilung, liegt die zweite, in § 6 vorweg angekündigte Voraussetzung, auf der neben der dort angeführten (Energieprinzip) die Herleitung des erschöpfenden Schemas beruht.

Das Schema selbst oder die erschöpfende Einteilung aller von vornherein mathematisch denkbaren Äthertheorien hat jetzt die folgende endgültige Gestalt gewonnen:

Übersicht über alle mathematisch denkbaren Äthertheorien.



Andere Äthertheorien als solche, die in diese sechs genau definierten Gattungen hineinpassen, sind von vornherein auszuscheiden. Die durch das Schema dargestellte Begrenzung und erschöpfende Einteilung liegt der ganzen weiteren Untersuchung zugrunde. Vorläufig umfaßt das Schema allerdings noch in jeder einzelnen Gattung unendlich viele denkbare Theorien.

§ 8. Ist die Anzahl der Möglichkeiten unendlich groß? Die „Einheit der kinetischen Energie".

Die doppelte Bedeutung des Schemas:

1. präzise Begrenzung des in Betracht kommenden Bereiches,
2. systematische Einteilung dieses Bereiches

und zugleich die vorläufig noch unendlich große Anzahl der Möglichkeiten innerhalb jeder einzelnen Gattung läßt sich an der Hand einer allerdings sehr primitiven graphischen Darstellung etwas veranschaulichen.

Das Ausgangsstadium, welches unterschiedslos unendlich viele Möglichkeiten umfaßte, denke man sich unter dem Bilde einer nach allen Richtungen unendlich ausgedehnten Ebene. An und für sich ist es gleichgültig, ob man sich die unendliche Mannigfaltigkeit zwei- oder n-dimensional vorstellt, es handelt sich nur um Veranschaulichung der Grenzen und der erschöpfenden Einteilung, in einer Ebene geht das am besten. Dann läßt sich die Tatsache, daß nur ein begrenzter, wenn auch unendlich viele Denkbarkeiten umfassender Bereich in Betracht kommt, zum Ausdruck bringen, indem man aus der unend-

lichen Ebene einen breiten, durch zwei unendlich lange parallele Geraden begrenzten Streifen ausschneidet und mit eben diesem in Betracht kommenden Bereiche identifiziert. Die Tatsache der erschöpfenden Teilbarkeit in die sechs Gattungen, deren jede zunächst wieder unendlich viele Denkbarkeiten enthält, findet ihre Darstellung, wenn man den breiten Streifen durch Geraden, die den Begrenzungsgeraden parallel laufen, in 6 schmale Parallelstreifen zerschneidet (vgl. Fig. 1).

Jeder Parallelstreifen entspricht einer Gattung. Zusammen erschöpfen die sechs Parallelstreifen wie die sechs Gattungen den

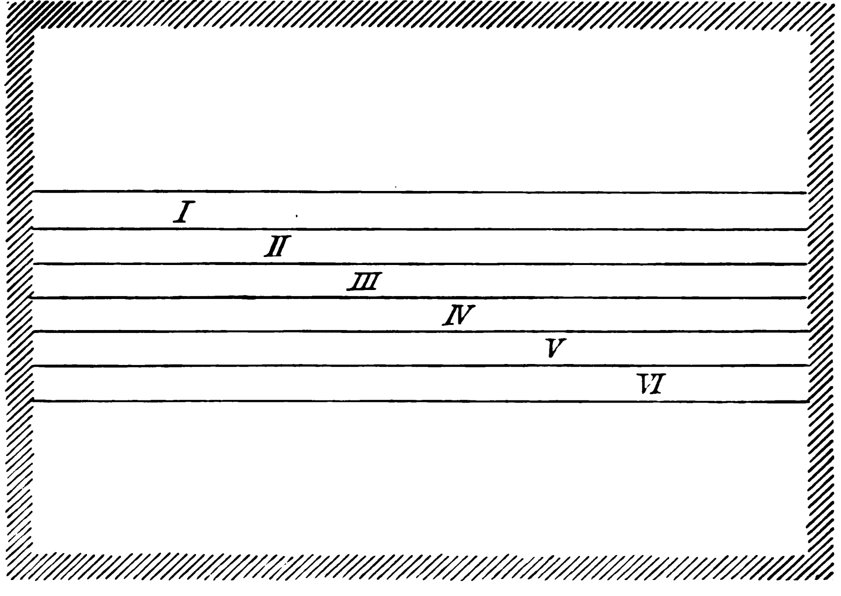


Fig. 1.

Gesamtbereich aller mathematisch von vornherein denkbaren Äthertheorien. An den beiden Grenzen befinden sich diejenigen beiden Streifen bezw. Gattungen (I, VI), die nur der Symmetrie halber eingeführt sind und auf Grund des vorausgesetzten Standes des Wissens noch mit ausscheiden müssen, so daß also die tatsächlichen Grenzen eigentlich beiderseits um die Breite eines Streifens nach innen zu rücken sind. In der Mitte stehen die beiden wichtigsten Gattungen III und IV. Die Anzahl der mathematisch denkbaren Äthertheorien, die jede einzelne Gattung umfaßt, hat vorläufig noch als unendlich groß zu gelten. —

Aus den Bemerkungen über die Gattungen I und VI geht hervor, daß nicht in allen Gattungen die Formulierung der einzelnen Möglichkeiten bzw. der Nachweis, daß die Anzahl der Möglichkeiten begrenzt ist, erforderlich sein wird. Wo diese Formulierung bzw. dieser Nachweis aber vonnöten ist, muß offenbar noch ein Hilfsmittel hinzugezogen werden, das diesen Schritt ermöglicht. Dieses aus den allgemeinen Voraussetzungen (§ 5) zu schöpfende Hilfsmittel soll gleich an dieser Stelle vorweg erwähnt werden, weil das erschöpfende Schema erst durch die Möglichkeit des bezeichneten weiteren Schrittes seine volle Bedeutung zeigt.

Die Ansicht, daß die Anzahl der mathematisch denkbaren Äthertheorien notwendigerweise exakt unendlich groß sein müßte, stützt sich auf einen zuerst von Herrn H. Poincaré gegebenen Gedankengang [1]. Nebenher mag die bedeutende und stets wachsende Anzahl der von einzelnen Forschern veröffentlichten mathematischen Ansätze zu Äthertheorien den Glauben bestärkt haben, ein Beweis liegt aber nur in jener Schlußfolgerung Herrn Poincarés vor. Sie stützt sich auf die bekannten Umformungsmöglichkeiten des Hamiltonschen Prinzips und der Lagrangeschen Bewegungsgleichungen zweiter Art; Herr H. Poincaré formuliert sie folgendermaßen:

„Wenn eine Erscheinung eine vollständige mechanische Erklärung zuläßt, so wird sie auch noch eine unbeschränkte Anzahl anderer Erklärungen zulassen, welche ebensogut von allen durch das Experiment enthüllten Einzelheiten Rechenschaft ablegen."

In den früheren Veröffentlichungen habe ich auseinandergesetzt, daß diese Erkenntnis zweifellos beim Äther eine ganz bestimmte Bedeutung und Tragweite besitzt [2]. Wenn man sich nämlich auf atomistische Äthertheorien einläßt, so würde man, vorausgesetzt, daß sich eine solche atomistische Theorie finden und exakt durchführen ließe, zweifellos eine unbegrenzte Anzahl anderer, nach außen hin ebenso wirkender atomistischer Mechanismen erdenken können, wenn man die Anzahl der Komplikationen (Zahnräder, Zahnstangen usw.) entsprechend vermehrte. Eine sicherlich richtige, wenn auch wenig tröstliche Wahrheit. Beim kontinuierlichen reinen Äther, wie er hier allein in Betracht kommt, liegt die Sache aber anders.

Bisher ist für die Herleitung und die Diskussion des Schemas



1) H. Poincaré, Elektrizität und Optik, Deutsche Übersetzung von W. Jaeger u. E. Gumlich, Berlin 1891. 1892. Band I, 3 ff.

2) H. Witte, A, 217 ff.; C, 299 ff; D, 110 f., 122 ff.

die Voraussetzung des kontinuierlichen Aufbaues nicht benutzt worden, jetzt ist sie heranzuziehen. In einem kontinuierlichen Medium ist von den mechanischen Energiegrößen die eine in gewissem Sinne bekannt: Die kinetische Energie muß sich unter allen Umständen vollständig auf die bekannte Form bringen lassen, in der sie, von einem multiplikativen Skalar abgesehen — nach den erwähnten neuesten Hypothesen in erster Annäherung; zunächst werde angenommen, exakt — durch das Quadrat des Vektors $\dot{\mathfrak{q}}$, der Geschwindigkeit, dargestellt wird. Hierin liegt der kennzeichnende Unterschied zwischen einem kontinuierlichen und einem atomistischen Medium; bei einem atomistischen Medium kann die kinetische Energie auch zum Teil, unter Umständen sogar ganz in Rotationen der Teilchen und dergl. enthalten sein, bei einem Kontinuum steckt sie unbedingt nur in der reinen Translationsgeschwindigkeit der Volumelemente, und zwar in der bezeichneten Weise. Ich will diese Tatsache, einschließlich der sogleich aus ihr zu ziehenden Folgerungen, die „Einheit der kinetischen Energie“ nennen.

Die kinetische Energie des Äthers ist also wesentlich durch einen einzigen, physikalisch einheitlichen Vektor bestimmt. Bei jedem einzelnen elektromagnetischen Teilvorgang aber, der in irgendeiner Gattung rein kinetisch, durch Ätherbewegung erklärt werden soll, ist auf der elektromagnetischen Seite wieder das Kennzeichnende ein einziger Vektor, und die Energie ist pro Volumelement wieder lediglich durch das Quadrat des betreffenden Vektors bestimmt. Mögen also sowohl auf der elektrischen wie auf der mechanischen Seite Umformungen der Energieausdrücke rein mathematisch ausführbar sein, in physikalischer Beziehung ist das real Existierende einzig und allein einerseits Geschwindigkeitsvektor mit zugehöriger Energie und andererseits Feldvektor mit zugehöriger ebenso gebildeter Energie; die Energien sollen identisch sein, infolgedessen sind physikalisch möglich nur solche Theorien, bei denen der betreffende Feldvektor mit der Translationsgeschwindigkeit des Äthers identifiziert wird.

Als Beispiel lege man etwa ein einfaches elektrostatisches, durch den bekannten Kraftlinienverlauf charakterisiertes Feld zugrunde. Soll die gesamte elektrostatische Energie kinetisch gedeutet werden, soll also der elektrischen Feldstärke überall ein Bewegungszustand des Äthers zugrunde liegen, so muß wegen der gleichen Form der beiden Energien die Geschwindigkeit des Äthers mit der elektrischen Feldstärke in dem statischen Felde identisch sein. Der Äther muß

also längs der elektrostatischen Kraftlinien strömen, fraglich bleibt nur, ob in positiver oder negativer Richtung.

Folgt man den erwähnten neueren Hypothesen und bereichert die kinetische Energie noch durch Zusatzglieder, etwa eine Reihe von steigenden $\dot{q}^2$-Potenzen, so sieht man leicht, daß der Schluß auch dann derselbe bleibt. Da auf der elektromagnetischen Seite für die Identifikation mit T immer einzig und allein ein Energieausdruck mit einem quadratischen Gliede vorhanden ist, so folgt, daß für diejenigen Vorgänge, die nun einmal durch den Äther erklärt werden sollen, eben die bisherige, nur das Quadrat der Geschwindigkeit $\dot{q}$ enthaltende Form der Energie T benutzt werden kann und benutzt werden muß.

Wie man schon an dieser Stelle übersehen kann, wird die „Einheit der kinetischen Energie" in der Tat eine entschiedene weitere Einengung der unendlich vielen denkbaren Äthertheorien bedingen, die das Schema in jeder einzelnen Gattung enthält. Ob in jeder einzelnen Gattung die Zahl der Theorien unter Berücksichtigung der „Einheit der kinetischen Energie" noch unendlich groß bleibt, hängt von den Schlüssen ab, die jetzt die zugrunde gelegten Gleichungen $E_{1/2}$ usw. bezüglich der bisher noch völlig unbestimmten potentiellen Ätherenergie U in jeder der Gattungen ergeben werden. Es wird sich zeigen, daß die Anzahl der in Betracht kommenden Theorien verhältnismäßig sehr gering ist, sie werden sich schließlich der Hauptsache nach auf zwei einzelne Theorien (eine in Gattung III und eine in Gattung IV) reduzieren.

Indessen ist es, wie schon gesagt, überflüssig, in sämtlichen Gattungen I bis VI in gleicher Weise die Formulierung der Einzeltheorien zu unternehmen, weil mehrere Gattungen aus allgemeinen Gründen versagen. Der Übersichtlichkeit halber schickt der folgende Paragraph den Plan voraus, nach dem im Abschnitt B II die Untersuchung der einzelnen Gattungen erfolgen wird, und stellt ferner, um alle Mißverständnisse auszuschließen, die einzelnen Voraussetzungen zusammen, die jedesmal benutzt werden sollen.

§ 9. Plan und Voraussetzungen der Einzeluntersuchung innerhalb des Schemas.

Drei verschiedenartige Beweisgänge werden bei den sechs Gattungen durchlaufen werden, und zwar so, daß immer auf je zwei Gattungen ein gleichartiger Beweisgang fällt.

Die drei Wege sind die folgenden:

1. Es wird sofort bewiesen: die Gattung tritt allgemein in Widerspruch mit der Erfahrung.

2. Ein allgemeiner Widerspruch mit der Erfahrung wie auf Weg 1 wird nicht nachgewiesen, doch läßt sich der Beweis, daß die Gattung mit einem kontinuierlichen reinen Äther unverträglich ist, noch allgemein führen, ohne Entwickelung der einzelnen denkbaren Theorien.

3. Der Nachweis, daß die Gattung mit einem kontinuierlichen reinen Äther unverträglich ist, wird unter Aufsuchen und Entwickeln der einzelnen denkbaren Theorien durchgeführt.

In welcher Weise sich die Beweisgänge auf die einzelnen Gattungen verteilen, zeigt die folgende Übersicht. Zugleich auch, in welchen Paragraphen des Abschnittes B II sich die betreffende Auseinandersetzung findet.

Beweisgang Nr.	Gattung I pot., pot.	Gattung II kin., kin.	Gattung III kin., pot.	Gattung IV zwei, pot.	Gattung V zwei, kin.	Gattung VI zwei, zwei
1	§ 10					§ 10
2		§ 11			§ 11	
3			§ 12—15	§ 16—17		

Die Einzeluntersuchung beginnt also mit dem einfachsten Beweisgange, der die am weitesten außenstehenden Gattungen I und VI betrifft. Dann folgen die etwas komplizierteren Unmöglichkeitsbeweise für die nächstinneren Gattungen II und V. Zuletzt die bei weitem umständlichsten, die sich auf die in der Mitte stehenden, wichtigsten Gattungen III und IV beziehen.

Jetzt noch die Zusammenstellung der Voraussetzungen für die einzelnen sechs Unmöglichkeitsbeweise, in der soeben festgelegten Reihenfolge.

1. Bezüglich der beiden äußersten Gattungen I und VI ist schon oben darauf hingewiesen worden, daß sie eigentlich jenseits der Möglichkeitsgrenzen stehen. Will man die Unmöglichkeitsbeweise noch ausdrücklich auf eine Erfahrungstatsache stützen, so empfiehlt sich, die folgenden beiden Tatsachen heranzuziehen:

Bei Gattung I: Die innerhalb der Versuchsfehlergrenzen nach-

gewiesene ungehinderte Superposition von Lichtwellen und statischen Feldern,

bei Gattung VI: die „Einheit der magnetischen Kraft".

2 und 3. Bei den übrigen vier Gattungen II, V, III, IV, auf die also die Beweisgänge 2 und 3 angewandt werden, ist überall gemeinsame Voraussetzung die „Einheit der kinetischen Energie". In denjenigen dieser Gattungen, die der zweiten Hälfte des Schemas angehören, also V und IV, muß außerdem die „Einheit der magnetischen Kraft" benutzt werden und die „statisch-dynamische Scheidung der elektrischen Feldstärke", das heißt (vgl. § 7) die Tatsache, daß von den möglichen Teilungen der elektrischen Feldstärke nur eine einzige, nämlich die in einen statischen (Potential-) und einen dynamischen Teil, physikalisch zu rechtfertigen ist. Die Schwierigkeiten der Beweise steigern sich im übrigen gemäß der gewählten Reihenfolge. Es müssen allmählich noch herangezogen werden: erst die eine, dann die andere Maxwellsche Hauptgleichung (E_1 und E_2), ferner die Forderung, daß die potentielle Energie mechanisch verständlich sein muß (M_3), Existenz einer Bewegungsgleichung (M_1) und schließlich Gültigkeit des (übrigens auch aus E_3 deduzierbaren) Coulombschen Gesetzes für die Elektrostatik, natürlich unter Berücksichtigung eventueller bei Prüfung des Gesetzes möglicher Beobachtungsfehler.

Im einzelnen verteilen sich die Beweismittel folgendermaßen.

Beweisgang 2:

Gattung II

nur Einheit der kinetischen Energie;

Gattung V

1. Einheit der kinetischen Energie,
2. Einheit d. magn., statisch-dynamische Scheidung d. elektr. Kraft,
3. Erste Maxwellsche Hauptgleichung.

Beweisgang 3:

Gattung III

1. Einheit der kinetischen Energie,
2. Erste und zweite Maxwellsche Hauptgleichung,
3. Mechanische Verständlichkeit der potentiellen Energie; dabei dient 1. und 2. für die Deduktion der einzelnen denkbaren Theorien, 3. für den Unmöglichkeitsbeweis;

Gattung IV:

1. Einheit der kinetischen Energie,

2. Einheit d. magn., statisch-dynamische Scheidung d. elektr. Kraft,
3. Erste und zweite Maxwellsche Hauptgleichung,
4. Mechanische Verständlichkeit der potentiellen Energie,
5. Existenz einer Bewegungsgleichung,
6. Coulombsches Gesetz; hier dient 1. bis 5. für die Deduktion, 6. für den Unmöglichkeitsbeweis.

Man könnte noch daran denken, eine sehr wichtige Tatsache von großer Allgemeinheit für die Beweise fruchtbar zu machen. Alle Vektoren zerfallen in zwei Klassen; solche, die die Symmetrieverhältnisse einer Verschiebung, Translationsgeschwindigkeit, Beschleunigung usw. besitzen, und solche, deren Symmetrieverhältnisse einer Drehung, einer Wirbelgeschwindigkeit oder einem Drehmoment usw. entsprechen, kurz in „polare“ und „axiale“ Vektoren. Es ist nun eine bekannte, aus den Grundgleichungen leicht ableitbare Tatsache, daß von den beiden elektromagnetischen Vektoren der eine polar, der andere axial sein muß. Neuerdings hat man nun auf Grund der elektrischen und magnetischen Erscheinungen an Kristallen[1]) sowie des Hall-Effektes[2]) die schon früher (z. B. in der Fresnelschen Optik) vorausgeahnte Tatsache exakt beweisen können, daß die elektrische Feldstärke ein polarer, die magnetische ein axialer Vektor ist. Die folgenden Unmöglichkeitsbeweise werden allerdings die Tatsache benutzen, daß von den Feldvektoren der eine polar, der andere axial sein muß, denn diese Tatsache ist eben in den Feldgleichungen selber niedergelegt. Dagegen bleibt die spezielle Erkenntnis, welche der beiden Feldstärken tatsächlich polar und welche axial ist, für die eingeschlagenen Beweisgänge, wie die Übersicht zeigt, unnötig. Freilich empfiehlt es sich, gelegentlich nachzuweisen, daß Theorien mit axialem $\mathfrak{E}$ und polarem $\mathfrak{H}$ der Wirklichkeit verhältnismäßig noch ferner stehen, und von der Abkürzung des Beweisweges Kenntnis zu nehmen, die erreicht werden würde, wenn man die polare Natur von $\mathfrak{E}$ und die axiale von $\mathfrak{H}$ ausdrücklich voraussetzte.

B. II. Die Einzeluntersuchung.

§ 10. Die erste und die sechste Gattung.

Über die beiden Gattungen I (pot., pot.) und VI (zwei, zwei), die eigentlich außerhalb der Grenzen stehen, nur ein paar Worte.

---

1) M. Abraham, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften usw. IV, C, 14, 39—43, 1901.

2) F. Koláček, Wied. Ann. 51, 503, 1895.

Allgemeine Skizze der Gattung I: Sowohl Elektrizität wie Magnetismus beruhen jedes auf einem Spannungszustand des Äthers, und zwar in gleicher Weise sowohl in statischen wie in dynamischen Feldern. Anschauliches Beispiel: Elektrische Feldstärke gegeben durch verschiedene Kompression des Äthers längs der elektrischen Kraftlinien, magnetische Feldstärke durch Verdrehung der Ätherteilchen um die Magnetkraftlinien als Achsen. Außerdem aber von vornherein unendlich viele andere Möglichkeiten der Deutung von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ vorhanden, durch die Gleichungen wird keine bestimmte herausgegriffen, da weder W_e noch W_m kinetisch sein soll, also auf keine dieser beiden Energiegrößen die Einheit der kinetischen Energie zur Anwendung gelangt.

Skizze des Unmöglichkeitsbeweises für Gattung I: Elektromagnetische Wellen nur erklärbar, wenn Bewegung hinzutritt. Energiegleichung E_3 gibt als einzige Möglichkeit kinetische Deutung des Poyntingstromes, also bei Lichtemission kontinuierliche Ätherströmung mit Lichtgeschwindigkeit in der Strahlrichtung, unter konvektivem Fortführen der eigentlichen elektromagnetischen (Spannungs-)Zustände, die übrigens auch der Herkunft nach erst durch neue Hypothesen mechanisch verständlich gemacht werden müßten. Die mit Lichtgeschwindigkeit erfolgende kontinuierliche Ätherströmung müßte bei Superposition von Wellen und statischen Feldern die letzteren in unverkennbarem Grade mitführen. Das ist nicht der Fall.

Allgemeine Skizze der Gattung VI: Beiden Feldstärken liegen je zwei wesensverschiedene Äthervorgänge bzw. -zustände zugrunde. Beim Magnetismus vollkommen willkürliche Trennung und ebenso willkürliche mechanische Deutung.

Unmöglichkeitsbeweis für Gattung VI: Gründet sich auf die Tatsache der „Einheit der magnetischen Kraft“. —

Theorien, die den Gattungen I und VI entsprächen, sind niemals aufgestellt worden.

§ 11. Die zweite und die fünfte Gattung.

Von den Gattungen II (kin., kin.) und V (zwei, kin.) soll allgemein, noch ohne Entwickeln der einzelnen denkbaren Theorien, bewiesen werden, daß sie mit einem kontinuierlichen Äther unverträglich sind. Es sei gestattet, auch hier noch stark zu kürzen. Näheres geben die früheren Veröffentlichungen, besonders A.

Allgemeine Skizze der Gattung II: Sowohl Elektrizität wie Magnetismus beruhen jedes für sich auf einem Bewegungszustande des Äthers, sowohl bei statischen wie bei veränderlichen Feldern. Wegen

des entgegengesetzten Symmetriecharakters das eine auf einer Translations-, das andere auf einer Wirbelbewegung; also etwa Elektrizität auf Strömungen längs der elektrischen, Magnetismus auf Wirbelbewegungen längs der magnetischen Kraftlinien.

Unmöglichkeitsbeweis für die Gattung II: Die Einheit der kinetischen Energie läßt in einem Kontinuum lediglich ein polarkinetisches T zu; ein axialkinetisches T ist nur in einem diskontinuierlichen Medium möglich. Die Gattung II ist die einfachste derjenigen Äthergattungen, die in dem kontinuierlichen Äther zwei wesensverschiedene kinetische Energien sehen wollen; diese Annahme führt ein für allemal wegen der Einheit der kinetischen Energie zum Atomismus.

Die beiden Versuche, die in dieser, den Ideen von H. Hertz entsprechenden Richtung unternommen worden sind — von Lord Kelvin und Sir Joseph Larmor — haben sofort höchst komplizierte atomistische Modelle erfordert.

Allgemeine Skizze der Gattung V: Wegen der Einheit der magnetischen Kraft kommt für die Zweiteilung nur der elektrische Vektor $\mathfrak{E}$ in Betracht. Es soll also $\mathfrak{H}$ kinetisch sein, $\mathfrak{E}$ in zwei wesensverschiedene Teile, gemäß der statisch-dynamischen Scheidung, zerfallen; das gibt drei Gruppen A, B, C von Möglichkeiten, die man schematisch in leicht verständlicher Kürzung folgendermaßen kennzeichnen kann:

A: $\mathfrak{E}$	A: $\mathfrak{H}$	B: $\mathfrak{E}$	B: $\mathfrak{H}$	C: $\mathfrak{E}$	C: $\mathfrak{H}$
kin.	kin.	pot.	kin.	pot.	kin.
kin.		kin.		pot.	

Unmöglichkeitsbeweis für Gruppe A und B: Vermöge der Einheit der kinetischen Energie führen beide Ansätze sofort zum Atomismus.

Unmöglichkeitsbeweis für die Gruppe C: Obwohl ein Zerfall der Feldstärke $\mathfrak{E}$ in zwei wesensverschiedene Spannungszustände von vornherein viel unwahrscheinlicher ist als eine Scheidung in einen Spannungs- und einen Bewegungszustand, läßt sich der Unmöglichkeitsbeweis doch nicht so einfach führen. Verhältnismäßig am schnellsten noch unter Benutzung der ersten Maxwellschen Hauptgleichung.

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = c \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{H}.$$

Wegen der Einheitsform der kinetischen Energie ist in sie einzusetzen

$$\frac{1}{8\pi}\mathfrak{H}^2 = \frac{1}{2}\cdot k\cdot\dot{\mathfrak{q}}^2$$

oder

$$\mathfrak{H} = \pm\sqrt{4\pi k}\cdot\dot{\mathfrak{q}},$$

das gibt

$$\mathfrak{E} = \pm c\cdot\sqrt{4\pi k}\cdot\int\partial t\cdot\mathrm{curl}\,\dot{\mathfrak{q}} + \mathfrak{K}',$$

wobei $\mathfrak{K}'$ zeitlich konstant ist. Für die Zweiteilung kommt aber, da es sich um beliebige statische und dynamische Felder handelt, ein konstanter Zusatzvektor nicht in Betracht, $\mathfrak{K}'$ ist also gleich Null zu setzen, und es bleibt

$$\mathfrak{E} = \pm c\cdot\sqrt{4\pi k}\cdot\int\partial t\cdot\mathrm{curl}\,\dot{\mathfrak{q}},$$

also liegen der elektrischen Feldstärke, falls die ganze magnetische Energie sich mit der kinetischen des Äthers deckt, jedenfalls nicht zwei, sondern nur ein physikalisch einheitlicher Spannungszustand zugrunde. Die Gruppe C ist durch das Bestehen der ersten Maxwellschen Hauptgleichung ausgeschlossen. —

Mit einem Schlage wäre der Unmöglichkeitsbeweis für die ganze Gattung V gewonnen worden, wenn man die axiale Natur von $\mathfrak{H}$ benutzt hätte. Diese hätte unmittelbar zu einem axialkinetischen $\mathfrak{H}$ und damit zum Atomismus geführt.

Ansätze zu Theorien, die der Gattung V entsprächen, liegen nicht vor.

§ 12. Die dritte Gattung: Übersicht.

Die Gattung III (kin., pot.) darf als die wichtigste betrachtet werden. Ihre Voraussetzungen: Von den Erscheinungen der Elektrizität und des Magnetismus beruht die eine (einerlei, welche) auf einem Bewegungs-, die andere auf einem Spannungszustand, sind die physikalisch am nächsten liegenden, bei weitem die meisten vorhandenen Ansätze zu Äthertheorien gehören dieser Gattung an.

Von älteren Arbeiten kann man ihr, wenn man den allgemeinen Stand des damaligen Wissens berücksichtigt, die von Euler im Gegensatze zu der Gesamtheit seiner Zeitgenossen entwickelten Anschauungen zuzählen, ferner die gesamte alte (Lichtäther-)Optik, wenn man sie im Sinne der Einheit der elektrischen und der magnetischen Kraft an die übrigen elektromagnetischen Erscheinungen anschließt. Ausgeführt hat dann diesen Zusammenschluß entsprechend den Ideen Faradays bekanntlich zuerst Maxwell. Er selber war jedoch von seinen mechanischen Äthermodellen nicht völlig befriedigt und konnte es auch nicht sein, da sein Äther trotz verschiedener Versuche, ihn zu ver-

einfachen, immer ein sehr kompliziertes atomistisches Medium blieb; es wird jederzeit die größte Bewunderung erregen müssen, daß es seinem Genie gelang, dieser Komplikationen dennoch Herr zu werden und auf dem Grunde von Vorstellungen, die er selbst nur als vorläufige betrachten konnte, jene mathematische Theorie der Elektrodynamik aufzubauen, ohne die auch die neueren Fortschritte undenkbar wären. Den ersten Versuch, mit einem kontinuierlichen Äther eine Feldstärke kinetisch, die andere potentiell zu deuten, hat Lord Kelvin unternommen, er konnte ihn aber bemerkenswerterweise erst weiterführen, nachdem die berühmten v. Helmholtzschen Untersuchungen über Wirbelbewegungen erschienen waren. Die Schwierigkeiten lagen in der mechanischen Deutung der potentiellen Energie, in deren mathematischem Ausdrucke derjenige Vektor eine große Rolle spielte, der heute Curl genannt wird; auf Grund der Helmholtzschen Untersuchungen setzte Lord Kelvin diesen Vektor mit der Verdrehung der Ätherteilchen in Beziehung und erklärte die potentielle Energie als Energie der Verdrehungen. Damit war die Bahn für den weiteren Fortschritt geöffnet, seitdem sind eine große Menge von Theorien innerhalb des Rahmens der Gattung III erschienen, die sich bald weniger, bald mehr voneinander unterscheiden.

Bezüglich der einzelnen vorliegenden Theorien darf wohl auf die älteren Veröffentlichungen (besonders A und B) verwiesen werden. Die systematische Untersuchung deckt noch einige weitere Möglichkeiten auf, faßt aber die einzelnen Möglichkeiten nach Gruppen zusammen. Die Anordnung wird so gewählt, daß die wichtigste Gruppe ans Ende kommt.

Diese wichtigste Gruppe findet man, indem man außer der Einheit der kinetischen Energie noch die polare Natur des elektrischen Vektors berücksichtigt.

Die Einheit der kinetischen Energie liefert die Bedingung

$$T = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \dot{\mathfrak{q}}^2.$$

Die polare Natur des elektrischen Vektors gestattet von den beiden in Betracht kommenden elektromagnetischen Energien W_e und W_m nur die erste mit T zu identifizieren, liefert also als Ausgangspunkt für die mechanische Deutung:

$$W_e = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2 = T = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \dot{\mathfrak{q}}^2.$$

Alle Theorien dieser Art treten zu einer Gruppe zusammen, die nach ihrem ersten Hauptvertreter Fresnel bezeichnet werden und in § 15 zur Besprechung gelangen soll.

Setzt man die polare Natur des elektrischen Vektors voraus, so stellt diese Gruppe die einzige dar, die von der Gattung III geliefert wird. Da aber die Mittel für den Unmöglichkeitsbeweis dieselben sind, wird es gestattet sein, auch die andere Gruppe ausdrücklich zu widerlegen, die man erhält, wenn man jene Voraussetzung fallen läßt.

Wird $\mathfrak{E}$ nicht als polar vorausgesetzt, dann muß es axial sein und dafür $\mathfrak{H}$ polar, man erhält also als einzige weitere Möglichkeit die Identifikation von W_m mit T,

$$W_m = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{H}^2 = T = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \mathfrak{q}^2.$$

Diese zweite Gruppe, die die einzige weitere, wenn auch von vornherein unwahrscheinlichere Möglichkeit darstellt, soll nach Neumann und Mac Cullagh benannt und in § 14 geprüft werden.

Vorher im nächsten Paragraphen des historischen Interesses wegen einige Worte über zwei Gruppen von mathematischen Versuchen, die ebenfalls dieser Gattung angehören, aber von vornherein zum Atomismus führen.

§ 13. Die dritte Gattung: Gruppe Maxwell und Gruppe Boltzmann.

Man gelangt zu Theorien solcher Art, wenn man versucht, die kinetische Energie nicht in translatorischer, sondern in rotatorischer Bewegung zu finden. Je nachdem man die magnetische Energie W_m oder die elektrische W_e axialkinetisch deuten will, ergeben sich zwei verschiedene Gruppen.

Skizze der Gruppe Maxwell: Beim Magnetismus Wirbelbewegungen um die Kraftlinien als Achsen, magnetische Energie Energie eben dieser Rotationen, elektrische Energie potentiell, gemessen etwa auf Grund der Verschiebungen von Friktionsrädchen oder dergleichen.

Dies sind die Grundzüge der Maxwellschen Äthertheorie vom Jahre 1861. Sie setzt von vornherein Ätheratome voraus. Eine Mittelstellung nimmt die Theorie von Glazebrook ein. Neuerdings hat Herr Ebert den interessanten Versuch unternommen, zu verfolgen, wieweit man ohne die ausdrückliche Voraussetzung des Atomismus kommt. Es hat sich herausgestellt, daß das in der Tat unmöglich ist.

Skizze der Gruppe Boltzmann: Umgekehrt Wirbelbewegungen der Ätheratome um die elektrischen Kraftlinien als Achsen, magnetische Energie bestimmt durch Verschiebung der Friktionsröllchen.

Eine solche Theorie stammt von Boltzmann, sie findet sich im zweiten Teile seiner Vorlesungen über Maxwells Theorie, wird aber

von ihm selber ebenda, ähnlich, wie es Maxwell mit seiner Theorie tat, ausdrücklich nur für eine „mechanische Analogie“ erklärt.

In der Tat nötigt die „Einheit der kinetischen Energie“ in beiden Fällen zur Einführung von Ätheratomen und macht dadurch beide Gruppen ausscheiden; die zweite ist außerdem schon mit der (natürlich erst hinterdrein festgestellten) polaren Natur des elektrischen Vektors unverträglich.

§ 14. Die dritte Gattung: Gruppe Neumann — Mac Cullagh.

Nach Paragraph 12 lautet die Grundvoraussetzung dieser Gruppe:

$$T = W_m = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{H}^2 = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \dot{\mathfrak{q}}^2,$$

sie liefert für die mechanische Deutung der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ die Gleichung

$$\mathfrak{H} = \pm \sqrt{4\pi k} \cdot \dot{\mathfrak{q}}.$$

Die magnetische Feldstärke ist also der Translationsgeschwindigkeit des Äthers proportional, der Äther strömt längs der magnetischen Kraftlinien, sowohl in statischen wie in dynamischen Feldern. In welcher Richtung, bleibt unentschieden; es genügt für das Folgende, ein Vorzeichen, etwa das positive, beizubehalten. Theorien, bei denen sich Äthergeschwindigkeit usw. nur durch das Vorzeichen unterscheiden, dürfen als identisch betrachtet werden.

Um die mechanische Deutung für die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ zu finden, muß man die erste Maxwellsche Hauptgleichung heranziehen,

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = c \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{H}.$$

Führt man den für $\mathfrak{H}$ erhaltenen Wert mit positivem Vorzeichen ein, integriert gemäß der Form der Gleichung zeitlich bei festgehaltenem Orte und läßt eine vektorielle Integrationskonstante $\mathfrak{K}$ gleich wieder fort, so erhält man

$$\mathfrak{E} = c \cdot \sqrt{4\pi k} \cdot \int_{-\infty}^{t} \partial t \cdot \operatorname{curl} \dot{\mathfrak{q}}.$$

Es empfiehlt sich, die Gleichungen für die mechanische Deutung von Elektrizität und Magnetismus folgendermaßen zusammenzustellen:

$$(1) \qquad \mathfrak{E} = c \cdot \sqrt{4\pi k} \cdot \mathfrak{u}$$

$$(2) \qquad \mathfrak{H} = \sqrt{4\pi k} \cdot \dot{\mathfrak{q}}$$

mit dem Zusatze

$$(3) \qquad \mathfrak{u} = \int_{-\infty}^{t} \partial t \cdot \operatorname{curl} \dot{\mathfrak{q}}.$$

Da man nur Elektrizität ($\mathfrak{E}$) und Magnetismus ($\mathfrak{H}$) mechanisch zu erklären hat, weiter nichts, geht aus den Gleichungen (1), (2), (3) hervor, daß die ganze Gruppe auf eine einzige Theorie zusammenschrumpft, eben die eine, die durch die Gleichungen (1) bis (3) gekennzeichnet wird.

Indessen kann man dabei nicht stehen bleiben. Hätte man von jeher nur diese eine Möglichkeit ins Auge gefaßt, so wäre die ganze Gruppe ohne weiteres abzulehnen gewesen. Denn die mit der elektrischen Energie identische potentielle Ätherenergie

$$U = W_e = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2 = \frac{c^2 \cdot k}{2} \cdot \mathfrak{u}^2$$

hängt nach Gleichung (3) nicht vom Deformationszustande des Äthers ab, sondern nur von den (doppelten) „Wirbelgeschwindigkeiten" curl $\dot{\mathfrak{q}}$, die an einer bestimmten, im Laufe der Zeit von den verschiedensten Ätherteilchen eingenommenen Stelle im Raume geherrscht haben, sie ist also mechanisch unverständlich. Man hat sich nun aber mit Recht daran erinnert, daß geringfügige mathematische Änderungen zulässig sind, wofern nur dadurch kein Widerspruch mit dem Experiment eintritt. Die mechanische Unverständlichkeit der potentiellen Energie U beruht darauf, daß sie durch die Drehungen an einer festen Stelle des Raumes bestimmt ist. Könnte man nun die Theorie, d. h. in diesem Falle die Gleichung (3), ohne in einen Konflikt mit der Erfahrung zu geraten, so ändern, daß die durch die Theorie gegebene Beziehung von U zu den Verdrehungen mechanisch verständlich gemacht würde, dann wäre die Gruppe von dieser Schwierigkeit befreit. Man müßte also versuchen, von der an einen bestimmten Raumpunkt geknüpften Summe der Wirbelgeschwindigkeiten zu der wirklichen Verdrehung der Ätherteilchen selber hinüberzukommen; mathematisch gesprochen, man müßte die Gleichung (3) von der physikalisch unverständlichen lokalen (partiellen) Integration freimachen. Da lokale (partielle) und substantielle (totale) Differentiationen bei vielen Bewegungsvorgängen in der Tat vertauscht werden dürfen, kann man versuchen, eine entsprechende Vertauschung an der Gleichung (3) auszuführen. Allerdings muß man beweisen, daß die Maxwellschen Gleichungen dadurch nicht so sehr verändert werden, daß ein anderweitiger Widerspruch hineinkommt.

Tritt man einer solchen Vertauschung näher, dann zeigt sich, daß nicht nur eine, sondern zwei Änderungen möglich sind. Man erhält also nicht nur eine, sondern sogleich zwei Äthertheorien, die neben der durch die Gleichung (3) charakterisierten, mechanisch unverständlichen

Theorie in die Gruppe aufgenommen werden müssen. Erstens kann man die Größe $\dot{\mathfrak{q}}$, die den substantiellen Differentialquotienten der Verschiebung $\mathfrak{q}$ darstellt,

$$\dot{\mathfrak{q}} = \frac{d\mathfrak{q}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial t} + \dot{\mathfrak{q}} \cdot \operatorname{grad} \mathfrak{q}$$

durch den lokalen Differentialquotienten von $\mathfrak{q}$ ersetzen, dann geht (3) über in

$$\mathfrak{u}_1 = \operatorname{curl} \mathfrak{q}, \qquad (3_1)$$

also unter Wegfallen sowohl der lokalen wie der substantiellen Operationszeichen direkt in den Curl der Ätherverschiebung $\mathfrak{q}$. Zweitens kann man aber auch umgekehrt an die Stelle einer lokalen Operation eine substantielle bringen. Man kann nämlich die Integration anstatt lokal, einfach substantiell vorschreiben; dadurch gelangt man zu dem Vektor

$$\mathfrak{u}_2 = \int_{-\infty}^{t} dt \cdot \operatorname{curl} \dot{\mathfrak{q}}, \qquad (3_2)$$

also zu dem substantiellen Zeitintegral über sämtliche Wirbelgeschwindigkeiten, die ein bestimmtes Ätherteilchen im Laufe der Zeit erfahren hat. (Gleichzeitige Ausführung beider Änderungen würde einen physikalisch unverständlichen Vektor liefern, kann daher von vornherein außer Betracht bleiben.)

In beiden Fällen, (3_1) sowohl wie (3_2), ist die Schwierigkeit gehoben, wenn die Absicht, den Übergang zur wirklichen Verdrehung des Äthers zu bewerkstelligen, wirklich durch die betreffende Definition erreicht ist.

Vorerst werde angenommen, der beabsichtigte Übergang zur Drehung sei in der Tat mit den Gleichungen (3_1) bzw. (3_2) in jedem Falle gelungen. Dann liefert jede der beiden Möglichkeiten die folgende

Skizze der Gruppe Neumann — Mac Cullagh:

1. Elektrostatik. Der Äther ruht, ist um jede elektrostatische Kraftlinie als Achse verdreht, das Maß für den numerischen Betrag der Drehung ist die absolute Größe der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$, die potentielle Ätherenergie oder die elektrostatische Energie ist die Energie der Verdrehungen der Ätherteilchen aus der Ruhelage.

2. Magnetostatik. Der Äther ist in ständiger Bewegung, er strömt längs der magnetischen Kraftlinien, seine Geschwindigkeit ist dabei der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ proportional; natürlich setzt sich die Strömung auch innerhalb der Magnete fort, so daß überall völlig

geschlossene Stromlinien vorhanden sind; die Strömung mag etwa im Außenraum vom Nord- zum Südpol verlaufen, dann geht sie durch den Körper des Magnets wieder vom Südpol zum Nordpol zurück.

3. Stationäre galvanische Ströme durch Kombination von 1. und 2. Leicht zu übersehen ist das magnetische Außenfeld eines unendlich langen geradlinigen stationären Stroms; es entspricht dem bekannten Schulfall der Wirbeltheorie, „wirbelfreie" oder „Potential"-Bewegung in konzentrischen Kreisen in Ebenen senkrecht zur Stromrichtung, Geschwindigkeit umgekehrt proportional dem Abstand ϱ von der Drehachse. Dem magnetischen Außenfelde eines einfachen Solenoids liegt im Äther ein v. Helmholtzscher Wirbelring zugrunde.

4. Veränderliche galvanische Ströme sowie einzelne bewegte Elektronen geben im Äther immer wieder dieselben beiden Grundvorgänge, stets entspricht der elektrischen Feldstärke die Ätherdrehung, der magnetischen die Äthergeschwindigkeit. Nur sind bei den veränderlichen Feldern im allgemeinen die tatsächlichen Bahnkurven der Teilchen nicht mit den momentanen Stromlinien (magnetischen Kraftlinien) identisch.

5. Elektromagnetische Schwingungen im besonderen führen zu der Auffassung Neumanns und Mac Cullaghs beim Lichte, da die Translationsrichtung der Ätherteilchen mit der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ zusammenfällt. Versucht man, die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstante usw. nicht durch die Elektronen, sondern durch die veränderten physikalischen Eigenschaften des Äthers zu erklären, so entspricht Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstante verschiedenem elastischen Widerstande des Äthers gegen Verdrehungen, Verschiedenheit der magnetischen Permeabilität verschiedener Ätherdichte. Den absoluten Wert von Ätherdichte usw. lassen beide Theorien bemerkenswerterweise völlig unbestimmt.

Beide Theorien verlangen übrigens eine gewisse Störung von Lichtwellen durch magnetostatische Felder, da eine, wenn auch geringe Konvektion eintreten müßte. Außerdem sollte die nach der Maxwellschen Theorie mögliche ungestörte Übereinanderlagerung magnetostatischer und elektrostatischer Felder sich nicht in allen Fällen exakt verwirklichen lassen; das ergibt sich, wenn man Gleichung (3_1) oder (3_2) in die betreffenden Maxwellschen Gleichungen einsetzt. Solche Wirkungen sind gesucht, aber nicht gefunden worden. Da indessen der Grad der zu erwartenden wechselseitigen Beeinflussung der Felder von dem unbekannten Zahlenwerte der Ätherdichte usw. abhängt, kann

man aus den negativen Resultaten der Versuche keine ablehnenden Schlüsse ziehen.

Dagegen erheben sich gewisse theoretische Schwierigkeiten. Boltzmann hat bewiesen, daß mit den Grundanschauungen dieser Gruppe das einfachste elektrostatische Feld, nämlich das Außenfeld einer gleichförmig elektrisierten Kugel, schwer vereinbar erscheint. Die Schwierigkeit beruht, wie sich zeigen läßt, in mathematischer Beziehung einfach darauf, daß der Vektor $\mathfrak{E}$ einem Curl proportional gesetzt ist. Die Ladung der Kugel wird durch die Divergenz der Feldstärke $\mathfrak{E}$ gemessen, die Divergenz eines Curl ist aber bei stetiger Verteilung Null. Diese erste Schwierigkeit hängt also mit der axialen Natur des Vektors $\mathfrak{E}$ zusammen, die die vorliegende Gruppe fälschlich behauptet.

Weitere Hemmnisse ergeben sich, wenn man in die bisher noch nicht benutzte zweite Maxwellsche Hauptgleichung

$$-\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = c \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{E}$$

die Beziehungen (1) und (2) einsetzt und die erhaltene Gleichung

$$-\sqrt{4\pi k} \cdot \frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial t} = c^2 \cdot \sqrt{4\pi k} \cdot \mathfrak{u}$$

oder

$$k \cdot \frac{\partial \mathfrak{q}}{\partial t} = -c^2 \cdot k \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{u}$$

mit der allgemeinen Ätherbewegungsgleichung zu identifizieren versucht.

Doch sei es gestattet, diese und andere nicht zur Entscheidung beitragende Einzelheiten beiseite zu lassen und nur noch denjenigen Beweisgang anzuführen, der zur Ablehnung zwingt.

Vorher noch die Bemerkung, daß auch dieser Beweisgang für beide Möglichkeiten (3_1) und (3_2) fast der gleiche ist. Es empfiehlt sich daher, die beiden Möglichkeiten — die übrigens beide behandelt worden sind, die erste hauptsächlich von A. Sommerfeld und R. Reiff, die zweite von J. Larmor, natürlich zu einer Zeit, als die polare Natur von $\mathfrak{E}$ noch nicht bewiesen war — als Variationen einer einzigen Theorie anzusehen. Dann ist die ganze Gruppe Neumann auf eben diese eine Theorie zusammengeschrumpft.

Unmöglichkeitsbeweis für die Gruppe Neumann — Mac Cullagh:

Es läßt sich zeigen, daß die den Gleichungen (3_1) bzw. (3_2) zugrunde liegende Absicht, die potentielle Energie durch Zurückführen auf die Ätherdrehungen mechanisch verständlich zu machen, tatsächlich nicht erreicht wird. Schon bei den gewöhnlichen magnetostatischen

Feldern wird die wirkliche Verdrehung der Ätherteilchen weder durch den Vektor $\mathfrak{u}_1$ noch durch den Vektor $\mathfrak{u}_2$ dargestellt.

Der Beweis erfordert eine Betrachtung über Drehungen in einem Kontinuum. Sie ist in den früheren Veröffentlichungen A und B sehr eingehend wiedergegeben worden; es wird daher genügen, wenn hier ein kleiner Teil angeführt wird, der gerade für die vorliegende Gruppe brauchbar ist.

Man gehe aus von dem oben erwähnten Außenfeld eines unendlich langen geradlinigen stationären Stromes. Dann sind die Magnetkraftlinien und infolgedessen auch die Stromlinien des Äthers Kreise in Ebenen senkrecht zur Stromrichtung (vgl. Fig. 2). Die Geschwindig-

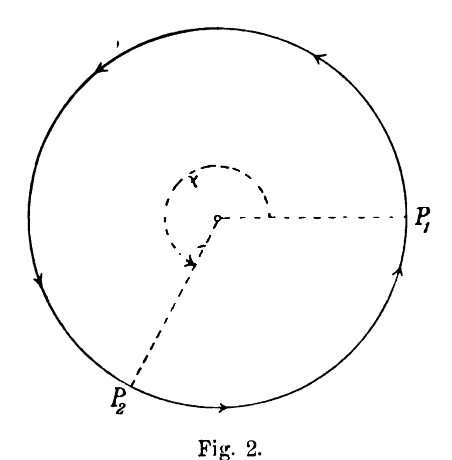


Fig. 2.

keit nimmt umgekehrt proportional der Entfernung ab, infolgedessen ist die Bewegung in bekannter Weise wirbelfrei,

$$\operatorname{curl} \dot{\mathfrak{q}} = 0.$$

Die Verdrehung, die ein jedes Ätherteilchen auf seiner kreisförmigen Bahn erfährt, ist aber durchaus nicht Null, sondern nimmt stetig zu und wird bei zunehmender Anzahl der Umkreisungen schließlich unendlich groß. Um sie zu berechnen, muß man bekanntlich zuerst ein kugelförmiges Teilchen ins Auge fassen und nachher in einer späteren Lage des Teilchens, wenn es ein Ellipsoid geworden ist, die Lage der Hauptdilatationsachsen feststellen, dann dieselbe Rechnung rückwärts von einem kugelförmigen Teilchen in der zweiten zu dem entsprechenden ellipsoidförmigen Teilchen in der ersten Lage durchführen und danach die Drehung nach Größe und Achsenrichtung feststellen. In

dem betrachteten Beispiel steht die Drehachse natürlich auf der Kreisebene senkrecht, der Betrag der Drehung ist zwischen zwei Punkten P_1 und P_2, die sich um den Zentriwinkel χ unterscheiden,

$$\sigma = \chi - \operatorname{arc\,tang} \chi$$

und schließlich die Größe $\frac{1}{2} \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{q}$ zwischen denselben Punkten

$$\frac{1}{2} \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{q} = \sin \chi - \chi \cdot \cos \chi .$$

Dem Vektor $\mathfrak{u}_1$ entspricht, abgesehen natürlich von dem in den Definitionsgleichungen (3), (3_1), (3_2) absichtlich weggelassenen Dividenden 2, dieser letztgegebene Wert, dem Vektor $\mathfrak{u}_2$ das substantielle Zeitintegral über die Wirbelgeschwindigkeit $(1/2) \cdot \operatorname{curl} \dot{\mathfrak{q}}$, also der Wert Null. Beide Werte haben in der Tat bei endlicher Dauer des stationären Vorganges mit dem tatsächlichen Werte der Drehung σ nicht das geringste zu tun; nur solange die Drehung unendlich klein ist, d. h. im allerersten Beginn des Vorgangs, ist annähernde Übereinstimmung vorhanden. Bei rein magnetostatischen Feldern kann man denselben Beweis führen.

Die potentielle Energie des Äthers oder die elektrische Energie läßt sich also tatsächlich im allgemeinen nicht mechanisch verständlich machen, weil endliche Verschiebungen der Ätherteilchen auftreten. Die Gruppe Neumann—Mac Cullagh muß aufgegeben werden. Will man (immer abgesehen von der hier vorausgesetzten axialen Natur von $\mathfrak{E}$, die zur Ablehnung hinreichen würde) den Grund präzisieren, so muß man sagen: Die Gruppe scheitert an der Unverträglichkeit der mechanischen Deutungen der Curl-Funktionen mit endlichen Ätherverschiebungen.

§ 15. Die dritte Gattung: Gruppe Fresnel.

Die Grundvoraussetzung dieser, wegen der polaren Natur des elektrischen Vektors allein aussichtsvollen letzten Gruppe der Gattung III (kin, pot.) lautet nach § 12:

$$T = W_e = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}^2 = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \dot{\mathfrak{q}}^2 .$$

Wegen der im freien Äther vorhandenen Symmetrie der Feldgleichungen läßt sich vermuten, daß die Entwickelungen hier eine erhebliche Strecke lang gerade umgekehrt verlaufen werden wie im vorigen Paragraphen, d. h. indem $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ ihre Rollen vertauschen. Es wird daher trotz der hervorragenden Wichtigkeit der Gruppe gestattet sein, verschiedentlich abzukürzen.

Man erhält für die elektrische Feldstärke, indem man wieder ein Vorzeichen bevorzugt:

$$\mathfrak{E} = \sqrt{4\pi k}\,.\,\dot{\mathfrak{q}},$$

dazu liefert die zweite **Maxwell**sche Hauptgleichung

$$-\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = c \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{E}$$

für die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ zunächst den Wert

$$\mathfrak{H} = -c \cdot \sqrt{4\pi k} \cdot \int_{-\infty}^{t} \partial t \cdot \operatorname{curl} \dot{\mathfrak{q}}.$$

Wieder empfiehlt sich die Zusammenstellung

$$\mathfrak{E} = \sqrt{4\pi k} \cdot \dot{\mathfrak{q}} \tag{1}$$

$$\mathfrak{H} = -c \cdot \sqrt{4\pi k} \cdot \mathfrak{u} \tag{2}$$

mit dem Zusatze

$$\mathfrak{u} = \int_{-\infty}^{t} \partial t\,.\,\operatorname{curl} \dot{\mathfrak{q}} \tag{3}$$

und wiederum scheidet der Wert (3) von $\mathfrak{u}$ als mechanisch unverständlich sogleich aus und es eröffnen sich die beiden denkbaren Rettungswege in den Ausdrücken

$$\mathfrak{u}_1 = \operatorname{curl} \mathfrak{q} \tag{3_1}$$

oder aber

$$\mathfrak{u}_2 = \int_{-\infty}^{t} d\,t \cdot \operatorname{curl} \dot{\mathfrak{q}}. \tag{3_2}$$

Die beiden Möglichkeiten wird man zweckmäßig wieder als Variationen einer einzigen Theorie auffassen. Das ist dann die bekannteste, von vornherein wahrscheinlichste, von späteren Autoren [1]) immer wieder diskutierte und verteidigte Äthertheorie, Lord **Kelvins** quasirigider Äther. Die Gruppe **Fresnel** reduziert sich auf diese eine Theorie, deren potentielle Ätherenergie allgemein zu schreiben ist:

$$U = W_m = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{H}^2 = \frac{c^2 \cdot k}{2} \cdot \mathfrak{u}^2.$$

Auch hier wird man, um einen Überblick zu gewinnen, zunächst annehmen, der beabsichtigte Übergang zur Drehung sei in der Tat sowohl mit der Gleichung (3_1) wie mit der Gleichung (3_2) jeweils gelungen. Dann erhält man die folgende

Skizze der Gruppe Fresnel:

1. Elektrostatik. Der Äther ist in ständiger Bewegung, er fließt längs der elektrischen Kraftlinien, die Bewegung ist eine Potential-

1) Eingehende Besprechung in A, 50—138; F, 341 ff., H, 389 f., 393 ff.

bewegung, das Maß für die Geschwindigkeit der Ätherteilchen ist die elektrische Feldstärke. Bemerkenswerterweise tritt die Ätherbewegung unvermittelt an Ladungen des einen Vorzeichens auf und verschwindet ebenso unvermittelt an Ladungen des anderen Vorzeichens. Führt man alle elektrostatischen Ladungen auf Elektronen zurück, so werden die Elektronen Quell- und Sinkstellen des Äthers. Darin liegt eine gewisse Schwierigkeit, wenn man die Kontinuitätsgleichung berücksichtigt; vielleicht würde sie sich durch Hilfsannahmen überbrücken lassen. Andernfalls müßte man sie einfach als Tatsache hinnehmen.

2. Magnetostatik. Der Äther ruht, ist um jede magnetostatische Kraftlinie als Achse verdreht, das Maß für die Größe der Drehung ist

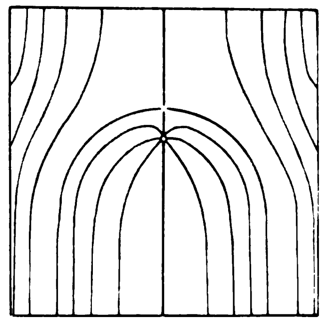


Fig. 3.

die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$, die potentielle Ätherenergie oder die magnetostatische Energie ist die Energie der Verdrehungen der Ätherteilchen gegenüber ihrer Ruhelage.

3. Stationäre galvanische Ströme erfordern Kombination von 1. und 2. und liefern einen verhältnismäßig schwer zu übersehenden Vorgang im Äther, erst recht gilt das für veränderliche Ströme. Doch lassen sich die Vorgänge verständlich machen durch Hintereinanderreihen einer Anzahl von bewegten Elektronen.

4. Einzelne bewegte Elektronen geben im Felde natürlich immer wieder die beiden selben Grunderscheinungen. Den stationären relativen Bewegungszustand des Äthers, gesehen von einem mit gleichförmiger Absolutgeschwindigkeit geradlinig bewegten Elektron aus, kann man berechnen. Es ist dabei wieder zu beachten, daß die Bahnkurven mit den momentanen Stromlinien, d. h. den Linien der elektrischen Kraft, nicht identisch sind. Die Rechnung ergibt das obenstehende Bild (Fig. 3).

5. Elektromagnetische Schwingungen führen in der Optik zu der Auffassung Fresnels. Wegen der polaren Natur des elektrischen Vektors erscheint daher die Fresnelsche Auffassung hier, in der elektromagnetischen Äthertheorie, der Neumann-Mac Cullaghschen überlegen. Die Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstante würde, wenn sie nicht den Elektronen zugeschrieben werden soll, in verschiedener Ätherdichte zum Ausdruck kommen, dagegen die verschiedene magnetische Permeabilität in verschiedenem Widerstand des Äthers gegen die Verdrehungen.

Der absolute Wert der Ätherdichte usw. bleibt auch hier unbestimmt. Bezüglich gegenseitiger Beeinflussung von Lichtwellen und statischen (hier natürlich elektrostatischen) Feldern, sowie von elektro- und magnetostatischen Feldern untereinander ergeben sich ähnliche Bemerkungen wie bei der Gruppe Neumann-Mac Cullagh.

Die verschiedenen Schwierigkeiten einzeln aufzuzählen, die nicht zur Entscheidung führen, darf wohl hier ganz unterbleiben. Sie sind in den früheren Arbeiten sehr eingehend dargelegt worden. Übrigens tritt eine dem Boltzmannschen Einwande entsprechende Schwierigkeit hier natürlich nicht auf, da $\mathfrak{E}$ nicht dem Curl eines anderen Vektor proportional gesetzt wird. Es genüge die kurze Andeutung des abschließenden Beweisganges, der dem Unmöglichkeitsbeweis des vorigen Paragraphen parallel läuft.

Unmöglichkeitsbeweis für die Gruppe Fresnel:

Man betrachte ein einfaches elektrostatisches Feld, z. B. des Feld zweier ruhender entgegengesetzt geladener kleiner Kugeln. Dann erhält

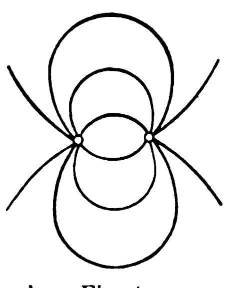


Fig. 4.

man den bekannten Kraftlinienverlauf, wie ihn die Fig. 4 veranschaulicht, mithin auch die entsprechende Ätherströmung. In dieser

Ätherbewegung treten, wie sich beweisen läßt, wieder endliche Drehungen auf, die längs einer jeden Kraftlinie oder Bahnkurve stetig zunehmen. Infolgedessen versagen wieder beide mechanischen Deutungsmöglichkeiten der potentiellen Energie, sowohl $\mathfrak{u}_1$ wie $\mathfrak{u}_2$ verliert seinen mechanischen Sinn. Die beiden allein möglichen Variationen der Theorie erweisen sich beide als undurchführbar.

Damit ist dann diejenige Äthertheorie, auf die man von vornherein die verhältnismäßig größten Hoffnungen setzen durfte, gescheitert, und zwar wieder an der Unverträglichkeit der mechanischen Deutungen der Curl-Funktionen mit endlichen Ätherdrehungen. Zugleich ist die ganze Gattung III (kin., pot.), die an und für sich für die wahrscheinlichste gehalten werden zu müssen schien, als mit einem kontinuierlichen Äther unvereinbar nachgewiesen.

§ 16. Die vierte Gattung. Übersicht.

Die fünf bisher untersuchten Gattungen haben sämtlich versagt. Eine durchführbare Äthertheorie mit einem kontinuierlichen reinen Äther hat keine von ihnen zu liefern vermocht. Noch eine Gattung bleibt zu besprechen, die Gattung IV (zwei, pot.).

In dieser Gattung soll — da für die Zweiteilung, genau wie in Gattung V, § 11, wegen der Einheit der magnetischen Kraft nur der elektrische Vektor $\mathfrak{E}$ in Betracht kommt — soll die magnetische Energie ganz Spannungsenergie des Äthers sein, der elektrische Teil des Feldes soll in zwei wesensverschiedene Zustände zerfallen. Infolgedessen ergeben sich, wieder ähnlich wie bei Gattung V, zunächst drei Gruppen A, B, C von Möglichkeiten, gekennzeichnet durch:

A		B		C	
$\mathfrak{E}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{E}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{E}$	$\mathfrak{H}$
kin.	pot.	pot.	pot.	pot.	pot.
kin.		kin.		pot.	

Hier scheiden die beiden äußeren Gruppen sofort aus; Gruppe A wegen der Einheit der kinetischen Energie, Gruppe C aus demselben Grunde wie die Gattung I (pot., pot.). Als einzig denkbare Gruppe bleibt demnach Gruppe B.

Diese Gruppe B läßt sich wieder in zwei Untergruppen zerlegen. Die elektrische Feldstärke soll in zwei wesensverschiedene Teile zerfallen; daß nur die Scheidung in Betracht kommt in einen elektrostatischen, d. h. von einem skalaren Potential φ ableitbaren Teil und

einen elektrodynamischen Teil, d. h. einen, der sich nicht als Gradient von φ schreiben läßt, ist bereits oben, in § 7, festgestellt worden, die Scheidung (statisch-dynamische Scheidung von $\mathfrak{E}$) lautet

$$\mathfrak{E} = -\operatorname{grad}\varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}.$$

In der Elektrostatik ist der zweite Teil Null, also nur der erste vorhanden, dieser erste Teil möge deshalb allgemein durch einen Index gekennzeichnet werden, der auf die Elektrostatik, der zweite durch einen Index, der auf die Elektrodynamik hinweist, etwa durch *es* und *ed*, so daß die Teile einzeln kurz $\mathfrak{E}_{es}$ und $\mathfrak{E}_{ed}$ heißen und die Scheidung geschrieben werden kann

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_{es} + \mathfrak{E}_{ed}.$$

Dann ergeben sich in der Tat zwei Untergruppen B′ und B″, schematisch gekennzeichnet durch

B′		
$\mathfrak{E}_{es}$	$\mathfrak{E}_{ed}$	$\mathfrak{H}$
pot.	kin.	pot.

B″		
$\mathfrak{E}_{es}$	$\mathfrak{E}_{ed}$	$\mathfrak{H}$
kin.	pot.	pot.

Es gibt elektromagnetische Wellen, bei denen der Potentialteil $\mathfrak{E}_{es}$ Null ist. Bei derartigen Wellen liefert die Untergruppe B″ weder in der elektrischen noch in der magnetischen Energie die erforderliche kinetische Energie, da beide nach Voraussetzung dort potentieller Natur sein sollen, führt also wieder auf die Gattung I (pot., pot.) und scheidet deswegen aus.

Mithin bleibt als einzige denkbare Möglichkeit der ganzen Gattung IV die eine Untergruppe B′ bestehen. Mag man auch von vornherein dem Gedanken an eine Teilung der elektrischen Kraft sehr unsympathisch gegenübergestanden haben, jetzt, nachdem selbst die nächstliegende Gattung III vollkommen versagt hat und nur noch diese eine Möglichkeit IV B′ übriggeblieben ist, wird man doch den Gedanken nicht ganz ablehnen können, daß vielleicht hier doch noch die gesuchte durchführbare Äthertheorie enthalten sei. So ganz unverständig sind ja schließlich die Voraussetzungen der Untergruppe IV B′ nicht: beide statischen Felder, d. h. sowohl Elektro- wie Magnetostatik, Spannungszustände; Ätherbewegung nur bei den im engeren Sinne dynamischen Vorgängen: das könnte vielleicht doch möglich sein; zumal wenn man bedenkt, daß wahrscheinlich hier durch das Wegfallen endlicher Verschiebungen und Drehungen diejenige Schwierigkeit nicht auftreten wird, an der die von vornherein doch viel näher liegende Gattung III vollständig gescheitert ist.

§ 17. Die vierte Gattung: Die Einzeluntersuchung.

Die Grundvoraussetzungen der allein übrig gebliebenen Untergruppe B' gestatten im Verein mit der Tatsache der „Einheit der kinetischen Energie“ zunächst den Teil $\mathfrak{E}_{ed}$ der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ seiner mechanischen Bedeutung nach zu bestimmen. Bei solchen Vorgängen, die dem Teile $\mathfrak{E}_{es}$ den Wert Null lassen, muß sein

$$T = W_{ed} = \frac{1}{8\pi} \cdot \mathfrak{E}_{ed}^2 = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \dot{\mathfrak{q}}^2$$

mithin wieder unter Bevorzugung eines Vorzeichens allgemein

$$\mathfrak{E}_{ed} = \sqrt{4\pi k} \cdot \dot{\mathfrak{q}}, \tag{1}$$

sodann findet man die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ ihrem mechanischen Sinne nach vermöge der zweiten Maxwellschen Hauptgleichung

$$-\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = c \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{E}$$

ebenso wie in der Gruppe Fresnel der Gattung III als

$$\mathfrak{H} = -c \cdot \sqrt{4\pi k} \cdot \int_{-\infty}^{t} \partial t \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{q},$$

infolgedessen nötigt die Forderung, daß die potentielle (magnetische) Energie W_m mechanisch verständlich sein muß, sogleich zu der allgemeinen Voraussetzung, daß alle Veränderungen sehr klein bleiben. Durchführbar wird, wie schon angedeutet, diese Voraussetzung hier wohl sein, da die endlichen Verschiebungen usw. bei statischen Vorgängen jetzt wegfallen. Vorläufig gestattet sie, die Vektoren $\mathfrak{u}$, $\mathfrak{u}_1$ und $\mathfrak{u}_2$ der Paragraphen 14 und 15 sämtlich als Drehung zu deuten und beliebig zu vertauschen, also zu schreiben:

$$\mathfrak{H} = -c \cdot \sqrt{4\pi k} \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{q} \tag{2}$$

für die magnetische Feldstärke, und für die potentielle Energie des zugehörigen Spannungs-(Drehungs-)Zustandes im Äther

$$U_m = W_m = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{H}^2 = \frac{c^2 \cdot k}{2} (\operatorname{curl} \mathfrak{q})^2,$$

wobei $\mathfrak{q}$ wieder die Verschiebung aus der Ruhelage bedeutet und curl $\mathfrak{q}$ infolge der vorausgesetzten außerordentlichen Kleinheit der Verschiebungen die wirkliche (doppelte) Verdrehung der Ätherteilchen mißt.

Mechanisch bestimmt sind jetzt $\mathfrak{E}_{ed}$ und $\mathfrak{H}$; dem dynamischen Teile $\mathfrak{E}_{ed}$ der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ entspricht die Translationsgeschwindigkeit, der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ die Drehung der Ätherteilchen. Unbestimmt bleibt dem mechanischen Sinne nach vorläufig noch der Potentialteil $\mathfrak{E}_{es}$ der elektrischen Feldstärke. Die

Untergruppe IV B′ umfaßt also tatsächlich zunächst unendlich viele mathematisch denkbare Äthertheorien, zum mathematischen Ausdruck gelangt diese unendliche Vieldeutigkeit in der mechanischen Unbestimmtheit des Vektors $\mathfrak{E}_{es}$ oder, was dasselbe sagen will, des skalaren Potentials φ der elektrischen Feldstärke.

Zunächst läßt sich beweisen: die unendlich vielen Möglichkeiten reduzieren sich tatsächlich auf eine einzige, gekennzeichnet durch einen ganz bestimmten Wert von $\mathfrak{E}_{es}$ bzw. von φ.

Zu diesem Zwecke muß man zunächst die Bewegungsgleichung des Äthers herstellen. Setzt man die Werte (1) und (2) in die erste Maxwellsche Hauptgleichung

$$\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = c \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{H}$$

ein, indem man zugleich gemäß dem vorigen Paragraphen die Beziehung berücksichtigt

$$\mathfrak{E} = - \operatorname{grad} \varphi + \mathfrak{E}_{ed}, \tag{3}$$

so erhält man vorerst

$$\sqrt{4 \pi k} \cdot \frac{\partial \dot{\mathfrak{q}}}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \operatorname{grad} \varphi = - c^2 \cdot \sqrt{4 \pi k} \cdot \operatorname{curl} \operatorname{curl} \mathfrak{q}.$$

Bringt man die Gleichung auf die gewohnte Form und vertauscht gleichzeitig die lokale Differentiation von $\dot{\mathfrak{q}}$ mit der substantiellen (was wegen der vorausgesetzten Kleinheit aller Veränderungen möglich sein muß), so gewinnt man die gesuchte Bewegungsgleichung des Äthers in der Gestalt:

$$k \cdot \frac{d \dot{\mathfrak{q}}}{d t} = - c^2 \cdot k \cdot \operatorname{curl} \operatorname{curl} \mathfrak{q} + \sqrt{\frac{k}{4 \pi}} \cdot \operatorname{grad} \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \tag{4}$$

Nun läßt sich merkwürdigerweise vermittels eines Beweisganges, dessen Wiedergabe hier allerdings zu weit führen würde, die allgemeinste Form feststellen, die die Bewegungsgleichung eines jeden sehr geringe Deformationen erleidenden Kontinuums notwendigerweise besitzen muß, wenn die potentielle Energie mechanisch verständlich sein, d. h. nur vom Deformationszustande abhängen soll[1]). Für diejenige Art der Elastizität, wie sie bei gewöhnlichen ponderablen Körpern auftritt, war die Gleichung schon von Kirchhoff gefunden worden; hier aber tritt noch als erschwerende Bedingung hinzu, daß auch die Verdrehungen in die potentielle Energie eingehen. Ein solches „allgemeinelastisches" Kontinuum folgt, das ergibt der neue Beweisgang, im allgemeinsten Falle der Bewegungsgleichung

1) H. Witte, C, 252 ff.

$$k \cdot \frac{d\dot{\mathfrak{q}}}{dt} = K \cdot \left\{ \varDelta \mathfrak{q} + (1 + 2\,\Theta) \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{q} \right\} - 2a \cdot \operatorname{curl} \operatorname{curl} \mathfrak{q}, \qquad (5)$$

in der K und Θ die Kirchhoffschen Elastizitätskonstanten sind und a eine weitere Konstante. Diese allgemeinste Bewegungsgleichung (5), der also auch der Äther in der Untergruppe IV B' genügen muß, läßt sich nun allgemein vermöge der bekannten Beziehung

$$\varDelta = - \operatorname{curl} \operatorname{curl} + \operatorname{grad} \operatorname{div}$$

identisch umformen in

$$k \cdot \frac{d\dot{\mathfrak{q}}}{dt} = -(K + 2a) \cdot \operatorname{curl} \operatorname{curl} \mathfrak{q} + 2\,K \cdot (1 + \Theta) \cdot \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{q} \qquad (6)$$

und jetzt ergibt der Vergleich von (4) und (6), daß die beiden Gleichungen identisch übereinstimmen bis auf die dritten Glieder. Diese müssen infolgedessen ebenfalls gleich sein, die Funktion φ wird bestimmt und man erhält den einzigen möglichen Wert:

$$\varphi = \sqrt{\frac{4\pi}{k}} \cdot 2\,K \cdot (1 + \Theta) \cdot \int_{-\infty}^{t} dt \cdot \operatorname{div} \mathfrak{q}, \qquad (7)$$

während gleichzeitig die Ätherdichte mit der Kirchhoffschen Konstante K und der Konstante a in die Beziehung tritt.

$$c^2 \cdot k = K + 2\,a. \qquad (8)$$

Eine einzige Äthertheorie bleibt also in der letzten Gattung IV bestehen als letzte, mit einem kontinuierlichen Äther vielleicht verträgliche Möglichkeit; gekennzeichnet außer den Werten (1) und (2) für $\mathfrak{E}_{ed}$ und $\mathfrak{H}$ durch den Wert (7) des elektrostatischen Potentiales φ. Auf Grund dieser Ausdrücke[1]) folge jetzt wieder die

Skizze der letzten Äthertheorie.

Drei Grundvorgänge bzw. Zustände treten auf. Sie sind gegeben durch die mathematischen Ausdrücke für $\mathfrak{E}_{es}$, $\mathfrak{E}_{ed}$ und $\mathfrak{H}$, also (7), (1) und (2):

1. Eine elastische Deformation, die mit der Volumdilatation div $\mathfrak{q}$ zusammenhängt, gekennzeichnet durch φ bzw. $\mathfrak{E}_{es}$.

2. Verdrehung der Ätherteilchen, gemessen durch curl $\mathfrak{q}$ oder die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$.

---

1) Es verdient angemerkt zu werden, daß die mechanische Deutung von φ im Einklang steht mit der H. A. Lorentzschen Hilfsgleichung (2) zwischen φ und dem magnetischen Vektorpotential $\mathfrak{A}$:

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial t},$$

da das magnetische Vektorpotential zufolge Gleichung (1) der Verschiebung $\mathfrak{q}$ proportional sein muß.

3. Ätherbewegung, gekennzeichnet durch die Translationsgeschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$ oder den Vektor $\mathfrak{E}_{ed}$.

Bei den einzelnen Gruppen von elektromagnetischen Erscheinungen treten die drei Grundvorgänge in folgender Weise auf:

I. In der Elektrostatik liegen reine Spannungszustände vor, charakterisiert durch den mit der Volumdilatation div $\mathfrak{q}$ zusammenhängenden polaren Vektor $\mathfrak{E}_{es}$ (Grundvorgang 1).

II. In der Magnetostatik ebenfalls reine Spannungszustände, aber gekennzeichnet durch den axialen Vektor $\mathfrak{H}$ (Grundvorgang 2), also wie in der Gruppe Fresnel der Gattung III Verdrehungen um die magnetischen Kraftlinien als Achsen.

III. Bei stationären galvanischen Strömen Kombination von 1 und 2, bei veränderlichen treten Ätherbewegungen hinzu, gekennzeichnet durch den Vektor $\mathfrak{E}_{ed}$ (Grundvorgang 3), d. h. die Geschwindigkeit $\dot{\mathfrak{q}}$.

IV. Bei einzelnen bewegten Elektronen Kombination von (1), (2) und (3); ist die Bewegung stationär, läßt sich die relative Bewegung, bezogen auf das Elektron, wieder leicht berechnen.

V. Bei schnellen Schwingungen Kombination von (1), (2) und (3) oder nur von (2) und (3). Es ist zu bemerken, daß ein großer Teil der Lichterscheinungen, nämlich alle, bei denen $\mathfrak{E}_{es}$ verschwindet, sich auch hier mit der Fresnelschen Auffassung decken. Man könnte also anstatt der nach Fresnel benannten Gruppe der Gattung III auch die vorliegende Theorie der Gattung IV als Erweiterung der alten Fresnelschen Lichtäthertheorie betrachten. —

Es darf aber nicht übersehen werden, daß die Bewegungsgleichung des Äthers bei dieser Theorie außer den bekannten elektromagnetischen Erscheinungsgruppen I—V infolge der Kompressibilität des Äthers noch einen weiteren Äthervorgang zuläßt. Streicht man nämlich in der Bewegungsgleichung (4) oder besser gleich (6) das die Transversalwellen kennzeichnende Glied mit dem doppelten Curl-Zeichen fort, so bleibt

$$k \cdot \frac{d\dot{\mathfrak{q}}}{dt} = 2\,K \cdot (1 + \Theta) \cdot \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathfrak{q}.$$

Mithin folgt als sechster möglicher Äthervorgang:

VI. Reine Longitudinalwellen. Ihre Geschwindigkeit ergibt sich aus der vorigen Gleichung als:

$$c_l = \sqrt{\frac{2\,K \cdot (1 + \Theta)}{k}},$$

während die Fortpflanzungsgeschwindigkeit c_t der Transversalwellen gemäß (8) zu den Ätherkonstanten in der Beziehung steht

$$c_t = \sqrt{\frac{K + 2a}{k}}.$$

Nur haben diese reinen Longitudinalwellen die Eigenschaft, daß sie den Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die Werte Null lassen. Die Theorie vermag demnach nicht anzugeben, wie diese reinen Longitudinalwellen hergestellt werden und wie sie, wenn sie auftreten sollten, für die menschlichen Sinne wahrnehmbar sein könnten. —

Blickt man auf die sechs Gruppen von möglichen Vorgängen im reinen Äther zurück und fragt sich, mit welcher Gruppe man am besten die Untersuchung beginnt, so liegt wohl am nächsten, es mit der Elektrostatik zu versuchen; denn in der Elektrostatik hängt das gesamte Feld lediglich von dem Ausdrucke (7) für die Potentialfunktion φ ab, der gerade für die vorliegende Theorie kennzeichnend ist. Es wird wieder gestattet sein, diejenigen Überlegungen, die nicht zum entscheidenden Schlusse führen, zu übergehen, und nur noch den

Unmöglichkeitsbeweis für die Theorie

anzudeuten. Daß gerade in der Elektrostatik Schwierigkeiten entstehen müssen, läßt bereits die äußere Form (7) des elektrostatischen Potentials vermuten. Denn nach Gleichung (7) hängt das elektrostatische Potential allerdings von den Dilatationen der Ätherteilchen ab, ist aber nicht etwa den Dilatationen selber proportional, sondern dem Zeitintegral über alle Dilatationen, die zu früheren Zeiten einmal bestanden haben. Trotzdem zeigt es sich als möglich, aus der Gleichung (7) unter Zuhilfenahme der bekannten Bedingungen für den Curl und die Divergenz der elektrostatischen Feldstärke ganz beliebige elektrostatische Felder zu berechnen und auf diese Weise etwa vom Außenfelde einzelner Elektronen usw. eindeutig das mechanische Bild zu entwickeln. Im Außenfelde eines einzelnen ruhenden elektrostatischen Kügelchens (eines Elektrons) z. B. ist der Äther überall vom Mittelpunkte aus in der Richtung des Radiusvektors nach außen verschoben, die Größe der Verschiebung $\mathfrak{q}$ ist dem Quadrate der Entfernung r vom Mittelpunkte umgekehrt proportional, also

$$\mathfrak{q} = \mathfrak{q}_r = \frac{A}{r^2}, \tag{9}$$

infolgedessen ist im Endeffekt sowohl Verdrehung wie Dilatation des Äthers Null (das Zeitintegral über die früheren Dilatationen ist natürlich

von Null verschieden, der Äther ist also während der Schöpfung des Elektrons komprimiert oder dilatiert worden), über jede konzentrische Kugelfläche ist eine gewisse, überall gleich große Äthermenge unter Formänderung (Längsverkürzung und Querausdehnung) nach außen gedrückt worden und strebt nun in die Anfangslage zurück (vgl. Fig. 5 und 6).

Verschiebungen, Drucke, Schubspannungen, elastische Energie, alles läßt sich berechnen. Dabei ergibt sich nun ein merkwürdiges Resultat. Die elastische potentielle Energie U_{es} des Äthers in dem statischen Felde wird nämlich pro Volumeinheit

$$U_{es} = \frac{6 \cdot K \cdot A^2}{r^6}, \tag{10}$$

wobei K die eine Kirchhoffsche Elastizitätskonstante und A die der Ladung proportionale Konstante der Gleichung (9) ist, die Energie

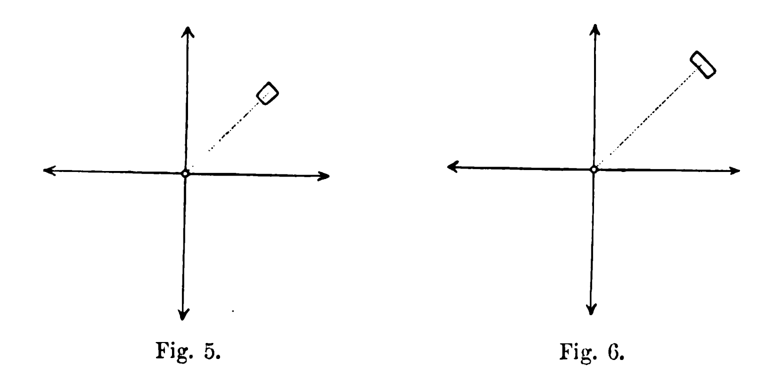


Fig. 5. Fig. 6.

wird also der sechsten Potenz der Entfernung vom Kugelmittelpunkte umgekehrt proportional. Nun kann man aber die Feldenergie, abgesehen von der mechanischen Theorie, rein auf dem elektrischen Wege berechnen. Dann erhält man bekanntlich aus

$$\mathfrak{E}_{es} = \mathfrak{E}_r = \frac{D}{r^2}, \tag{11}$$

wobei D die Maßzahl der Ladung bezeichnet, den Wert

$$W_{es} = \frac{1}{8\pi} \cdot \frac{D^2}{r^4}, \tag{12}$$

also eine der vierten Potenz der Entfernung umgekehrt proportionale Energie.

Gemäß den an eine Äthertheorie gestellten Grundforderungen muß aber U_{es} und W_{es} identisch sein, die elektrische Energie W_e soll

ja gerade durch U mechanisch erklärt werden. Der Widerspruch liegt also zutage.

Man könnte noch einwenden, es lasse sich von verschiedener Form der Abhängigkeit bei einem Differentialgesetze nicht sogleich auf Verschiedenheit des Integralgesetzes schließen; mit anderen Worten, der Unterschied könnte vielleicht verschwinden, wenn man von der Energie der einzelnen Volumelemente zur Energie des ganzen Feldes übergeht und dann prüft, ob die erfahrungsgemäß bestätigten Integralgesetze, also hier das Coulombsche Gesetz, nicht doch richtig herauskommen.

Auch diese Rechnung läßt sich ausführen. Man geht zweckmäßig von zwei ruhenden elektrostatisch geladenen Kügelchen aus,

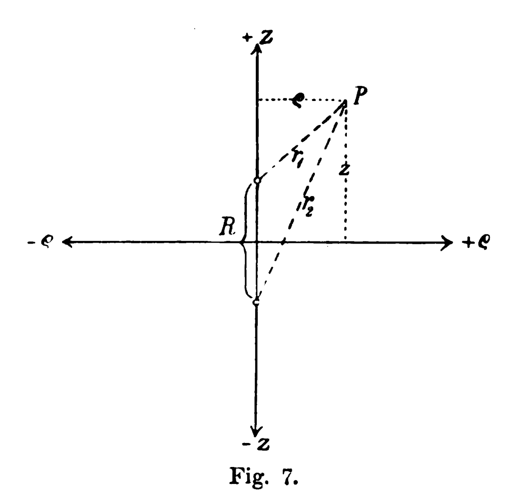


Fig. 7.

berechnet die Verschiebungen des Äthers und daraus die elastische Energie pro Volumeinheit. Dann erhält man einen Wert

$$U_{es} = U_1 + U_2 + U_3, \tag{13}$$

der in die drei Teile zerfällt:

$$U_1 = \frac{6 \cdot K \cdot A_1{}^2}{r_1{}^6} \tag{14}$$

$$U_2 = \frac{6 \cdot K \cdot A_2{}^2}{r_2{}^6} \tag{15}$$

$$U_3 = \frac{6 \cdot K \cdot A_1 \cdot A_2 \cdot (2 \cdot r_1{}^2 \cdot r_2{}^2 - 3 \cdot R^2 \cdot \varrho^2)}{r_1{}^5 \cdot r_2{}^5}. \tag{16}$$

Dabei sind (vgl. Fig. 7) die Konstanten A_1 und A_2 den Ladungen proportional, R bezeichnet die Entfernung der Kugelmittelpunkte von-

einander, r_1 und r_2 sind die Längen der Leitstrahle vom einen und vom anderen Kugelmittelpunkte zum Aufpunkt P, d. h. zum Volumelement hin, und schließlich ϱ der senkrechte Abstand des Volumelements von der durch die beiden Kugelmittelpunkte gelegten Koordinatenachse (z). Bei Änderungen der Entfernung R, also für die Prüfung bezüglich des Coulombschen Gesetzes, kommen U_1 und U_2 nicht in Betracht, sie stellen die Energiebeträge dar, die angehäuft sein würden, wenn jeweils nur das eine der beiden Elektronen vorhanden wäre. Es handelt sich lediglich um den Teil U_3. Man hat ihn zunächst über den ganzen Raum zu summieren, also zu bilden

$$\int d\tau \cdot U_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot dy \cdot dz \cdot U_3, \tag{17}$$

wenn $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$ das Volumelement bezeichnet. Wegen der Symmetrie um die z-Achse empfiehlt es sich, Zylinderkoordinaten zu benutzen, also

$$z$$
$$\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}$$
$$\chi = \text{arc tang}\,\frac{y}{x},$$

dann hat man auszuwerten

$$\int d\tau \cdot U_3 = \int_0^{2\pi} d\chi \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_0^{\infty} d\varrho \cdot \varrho \cdot U_3 \tag{18}$$

mit dem Werte (16) von U_3.

Die Rechnung ergibt

$$\int d\tau \cdot U_3 = \frac{32\,\pi \cdot K \cdot A_1 \cdot A_2}{R^3}. \tag{19}$$

Jetzt ist die Entscheidung möglich. Läßt man in bekannter Weise die Entfernung R der beiden Kügelchen um δR abnehmen, so wächst die gesamte Feldenergie $\int d\tau \cdot U_{es}$ um

$$\delta \int d\tau \cdot U_3 = \frac{96\,\pi \cdot K \cdot A_1 \cdot A_2}{R^4} \cdot \delta R. \tag{20}$$

Der mit δR multiplizierte Ausdruck muß die ponderomotorische Kraft darstellen. Die Äthertheorie liefert also in der Tat eine elektrostatische ponderomotorische Kraft, aber diese ponderomotorische Kraft ist der vierten Potenz R^4 der Entfernung R umgekehrt proportional, und dieses Ergebnis läßt sich mit dem Coulombschen Gesetze (R^2) unmöglich vereinen, selbst wenn man annimmt, daß das Gesetz nur innerhalb der durch die möglichen Versuchsfehler bezeichneten Grenzen richtig ist.

Damit ist auch die letzte Äthertheorie — diejenige, an die nach Ausscheiden von Lord **Kelvins** quasirigidem Äther die ganzen Hoffnungen geknüpft werden mußten — gescheitert. Auch die letzte Gattung IV hat keine mit einem kontinuierlichen reinen Äther verträgliche Äthertheorie zu liefern vermocht.

C. Schluß.

§ 18. Gesamtergebnis für den Äther.

Die Möglichkeiten, den reinen Äther als kontinuierlich aufzufassen, haben sich auf den angegebenen Grundlagen als verhältnismäßig wenige herausgestellt; die wenigen von vornherein mathematisch denkbaren sind gescheitert.

Ob die physikalisch völlig unwahrscheinliche Hypothese eines atomistischen Aufbaues des reinen Äthers mehr leisten könnte, bleibt unentschieden. Jedenfalls gibt auch die vorliegende, nach der neuen Methode ausgeführte und zu Ende gebrachte Untersuchung nicht den geringsten Anlaß, etwas derartiges zu hoffen. Sie läßt, wie beabsichtigt, den Gedanken an die Einführung von Ätheratomen in seiner ganzen physikalischen Unbegründbarkeit und Unwahrscheinlichkeit vollständig beiseite.

Was behauptet wurde, hat die neue Methode in der Tat geleistet.

Sie hat zunächst gestattet, alle von vornherein unmöglichen Äthertheorien auszuscheiden und alle von vornherein mathematisch denkbaren Äthertheorien einer erschöpfenden Einteilung zu unterwerfen. Ferner hat sie ermöglicht, die Anzahl der einzelnen in Betracht kommenden Äthertheorien als endlich und als verhältnismäßig klein nachzuweisen. Dabei konnten die einzelnen Theorien mathematisch formuliert und durchgeprüft werden. Zuletzt blieben, wenn man nahe verwandte Theorien als Variationen einer einzigen auffaßte, zwei Hauptmöglichkeiten übrig, eine in Gattung III (der quasirigide Äther) und eine in Gattung IV (die im vorigen Paragraphen besprochene Theorie). Von allen aber, selbst diesen beiden wahrscheinlichsten, konnte nachgewiesen werden, daß sie mit der allein zulässigen Annahme eines kontinuierlichen reinen Äthers unvereinbar sind.

Der beabsichtigte Unmöglichkeitsbeweis hat sich im vollen Umfange durchführen lassen: der Äther ist tatsächlich unhaltbar.

§ 19. Erweiterung auf die allgemeine Frage nach einer mechanischen Erklärung.

Der Äther stellte, wie bekannt, die letzte, durch die Entwickelung Euler—Faraday—Maxwell—Hertz bestimmte Form der an und für sich viel älteren Versuche dar, die elektrischen Erscheinungen mechanisch zu erklären.

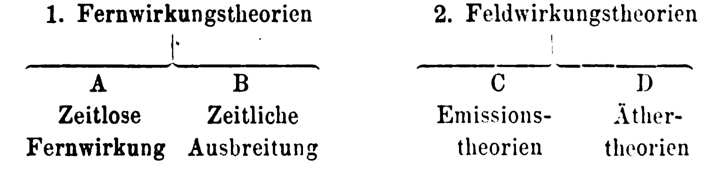
Daß im Zeitalter der Feldwirkungen ohne die Annahme seiner Existenz von einer mechanischen Erklärung der Elektrodynamik keine Rede sein kann, ist wohl die allgemein herrschende Ansicht. Man kann diese Ansicht aber auch unschwer durch einen Beweisgang belegen, der sich durch eine Erweiterung der Deduktion des Äthertheorienschemas (§ 7) ergibt. Es ist dann nur erforderlich, daß man von dem allgemeinsten Begriff einer mechanischen Erklärung überhaupt ausgeht. Wegen der Verwandtschaft der Gedankengänge sei es gestattet, auch dieses allgemeinste Schema zu entwickeln.

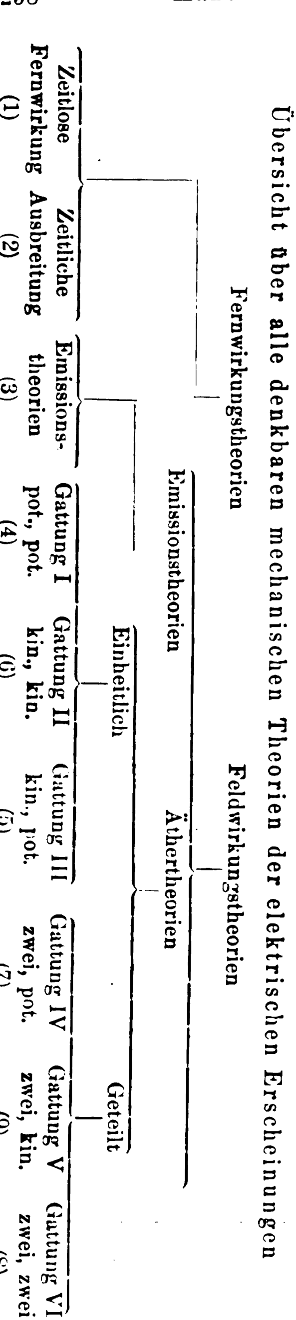
Alle mechanischen Erklärungsversuche der Elektrodynamik sind entweder Fern- oder Feldwirkungstheorien. Das ist zunächst eine erschöpfende Einteilung. Denn Mischtheorien, wie atomistische Äthertheorien mit molekularer Fernwirkung kann man ex definitione einer der beiden Hauptgruppen zuschieben, am besten wohl den Feldwirkungstheorien.

Die Fernwirkungstheorien kann man wieder erschöpfend teilen in Theorien mit zeitloser Fernwirkung und mit zeitlicher Ausbreitung der Störungen.

Die Feldwirkungstheorien einerseits in Theorien, bei denen das Medium bei gewissen Erscheinungen erst mit der Energie in den betrachteten Raum eintritt und andererseits solche, bei denen es jederzeit in allen Räumen ausgebreitet ist. Auch diese Einteilung ist erschöpfend; es läßt sich leicht einsehen, daß Theorien der ersten Art in der Optik Emissionstheorien sein müssen und daher allgemein als Emissionstheorien gekennzeichnet werden können, die zweiten sind dann die Undulations- oder eben die Äthertheorien.

Man gelangt also zu der folgenden erschöpfenden Übersicht aller mechanischen Erklärungsversuche der Elektrodynamik überhaupt:





Reiht man die sechs Weltäthergattungen einzeln ein, so nimmt das Schema die nebenstehende etwas weitläufigere Gestalt an. Dabei sind der Raumersparnis halber die Wörter „Elektrizität und Magnetismus jedes physikalisch einheitlich" durch „einheitlich" sowie „Elektrizität und Magnetismus nicht jedes physikalisch einheitlich" durch „geteilt" ersetzt worden. Die in der untersten Zeile hinzugefügten arabischen Ziffern stellen die Verbindung mit der etwas anderen Form her, die das Schema in den früheren Veröffentlichungen erhalten hat. Jetzt tritt die Stellung klar hervor, die den Äthertheorien in dem gesamten Unternehmen einer mechanischen Erklärung zukommt.

Da man die Fernwirkungstheorien und ebenso die Emissionstheorien für erledigt halten darf, fällt in der Tat mit dem Äther die Möglichkeit einer mechanischen Erklärung überhaupt. Im selben Augenblick muß dann auch die Hoffnung auf das Erreichen eines mechanischen Weltbildes endgültig aufgegeben werden. Wer annimmt, daß die Physik auf einen Monismus führen wird, muß seine Erwartungen an das seit dem Anfang des neuen Jahrhunderts begonnene [1]) und seither durch ungeahnte Erfolge gerechtfertigte Unternehmen anknüpfen, die gesamte Mechanik elektrodynamisch zu begründen; oder aber er muß sich der Ansicht anschließen, daß Elektrodynamik und Mechanik, also die ganze Physik, auf einen gemeinsamen Boden zu begründen

1) W. Wien, Über die Möglichkeit einer elektromagnetischen Begründung der Mechanik. Ann. d. Phys. (4) **5**, 501, 1901.

seien, der weder ausschließlich als elektrodynamisch noch ausschließlich als mechanisch bezeichnet werden könnte.

§ 20. Ausblick.

Auf das Unternehmen einer elektromagnetischen Begründung der Mechanik einzugehen, darf hier wohl unterbleiben. Über diese Frage behält das Experiment das entscheidende Wort. Die andere Möglichkeit, Zurückführung von Mechanik und Elektrodynamik auf ein allumfassendes drittes „Urprinzip“, wird wiederum auf dem Grunde der bisher anerkannten Begriffsbestimmungen von Mechanik und Elektrodynamik wohl immer erst als der letzte Ausweg zu gelten haben, für den Fall, daß wider Erwarten das heutzutage am nächsten liegende W. Wiensche Unternehmen einer elektromagnetischen Begründung der Mechanik scheitern sollte. Demgemäß wird die einzige vor Abfassung der hier wiedergegebenen abschließenden Untersuchungen vorhandene Weltkonstruktion, welche die Richtung jenes letzten Ausweges eingeschlagen hat, nämlich W. Ostwalds Energetik, gleichfalls unbesprochen bleiben dürfen.

Was dagegen zum Schluß noch eine kurze Auseinandersetzung fordert, ist ein der allerneuesten Zeit entstammender Vorschlag oder Versuch; ein Versuch, der ebenfalls jene dritte Richtung ins Auge faßt, gleichzeitig aber eine eigentümliche Änderung der Grunddefinitionen beabsichtigt und dadurch eine gewisse Verbindung mit der alten Idee einer mechanischen Erklärung der ganzen Physik herzustellen unternimmt. Damit jedweder Zweifel über die Tragweite der hier wiedergegebenen Unmöglichkeitsbeweise vermieden wird, sei es gestattet, noch einen Blick auf diesen Versuch zu werfen, denn die dabei auftretenden, zum Teil erkenntnistheoretischen Fragen betreffen die eine Hälfte gerade derjenigen Grundbegriffe und Grundgleichungen, auf denen das Endergebnis der Unmöglichkeitsbeweise ruht.

Daß für Änderungen grundsätzlicher Art die Gleichungen der elektrischen Seite nicht in Betracht kommen, ist nach den Auseinandersetzungen der Einleitung (§ 5) klar. Sie verkörpern Grundzüge der bisherigen Erfahrung und können daher von Änderungen begrifflicher Natur nicht berührt werden. Es kann sich also nur um die mechanische Seite handeln. So gelangt man dazu, sich die Frage vorzulegen, ob die auch dieser Untersuchung zugrundeliegenden Gleichungen M_1 und M_3 (§ 5) nicht einer grundsätzlichen Erweiterung fähig sind, die dann allerdings aus der bisherigen Mechanik herausführen würde, aber vielleicht gerade dadurch den Boden erreichen hülfe, auf den die bisherige Mechanik

und die bisherige Elektrodynamik gemeinsam aufgebaut werden könnten. In diesem Sinne hat, über einen etwas älteren Gedanken von J. Classen [1]) hinausgehend, bemerkenswerter Weise M. Planck in seinem Leidener Vortrage über die Einheit des physikalischen Weltbildes eine „allgemeine Dynamik" — allerdings nur in vorläufigen Andeutungen — als den vermutlichen Endpunkt des Streites Mechanik-Elektrodynamik bezeichnet [2]).

Zweifellos ist die Frage von hohem Interesse, was dieser Versuch ergeben wird. Wie aus den Andeutungen hervorzugehen scheint, soll es sich darum handeln, die wohl durchweg anerkannte Ersetzung des Begriffes der Masse in der Gleichung M_1 durch den der Trägheit weiterführend das Materielle vollständig aus den Grundgleichungen zu eliminieren. Das ist ein Gedanke, der gerade jetzt etwas ungemein Verlockendes hat, seitdem dem wichtigen Probleme des eigentlich Realen in der Physik von den verschiedensten Seiten und besonders unter Beachtung erkenntniskritischer Gesichtspunkte erneute Untersuchungen gewidmet zu werden beginnen. Was „ist" denn überhaupt dasjenige, was sich bewegt? Das ist eine Frage, die die Mechanik selber nicht beantwortet. In der für sie speziell charakteristischen Bewegungsgleichung M_1 spricht sie nur von Geschwindigkeit, Trägheit und Kraft, in der Energiegleichung von dem allgemeinen, nicht ausschließlich mechanischen Begriffe der Energie. Die eigentliche Bewegungsgleichung M_1 sagt mit ihrem wesentlichen Gliede $d\mathfrak{q}/dt$ nur, daß sich eben irgend etwas bewegt; man nennt das die „Substanz", doch kann man diese „Substanz" eben immer nur nachträglich definieren als das bewegte Etwas, auf das sich die Gleichung M_1 bezieht. Würde die Mechanik nicht geradezu an Klarheit und erkenntnistheoretischer Korrektheit gewinnen, wenn sie — ähnlich, wie das bei der Elektrizität, beim Magnetismus, in der Thermodynamik usw. ja bereits seit langem geschieht — ebenfalls nur von bewegten Kräften oder Feldstärken usw. reden könnte, anstatt von einem bewegten Etwas, das man eigentlich nicht kennt? Vielleicht ist es von einem höheren Standpunkte aus möglich, vielleicht sogar richtiger, in dieser Weise an Stelle der alten Mechanik der Substanz eine neue Mechanik der Kraftfelder zu errichten, die von

1) J. Classen, Vorlesungen über moderne Naturphilosophen. Hamburg 1908, S. 156.

2) M. Planck, „Die Einheit des physikalischen Weltbildes", Vortrag gehalten in der naturwissenschaftlichen Fakultät des Studentenkorps an der Universität Leiden. Sonderabdruck aus Phys. Zeitschr. **10**, 62—75, 1909: Leipzig, S. Hirzel, 1909, S. 9.

allem Substantiellen frei bleibt. Vielleicht könnte dann — wenn wirklich W. Wiens elektromagnetische Begründung der ganzen Physik nicht exakt durchführbar sein sollte — diese neue, nicht substantielle Mechanik im Planckschen Sinne die „allgemeine Dynamik" werden, die gemeinsam alte Mechanik und Elektrodynamik umfaßt. — —

Man würde sicher unrecht tun, wollte man die Denkbarkeit einer solchen Entwickelung leugnen. Doch würde, wie man sieht, das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung durch sie nicht beeinflußt werden. Der Äther bleibt unhaltbar, die Zurückführung der Elektrodynamik auf die heutige, substantielle Mechanik unmöglich.

Wolfenbüttel, im März 1910.

(Eingegangen 31. März 1910.)

Der Zusammenhang des Planckschen elementaren Wirkungsquantums mit den Grundgrößen der Elektronentheorie.

Von **Arthur Erich Haas** [1]).

In der modernen Strahlungstheorie spielt bekanntlich eine Konstante eine große Rolle, die von Planck aufgefunden und von ihm als „elementares Wirkungsquantum" bezeichnet wurde. Denn die Strahlungsenergie soll zufolge einer von Planck begründeten und besonders von Einstein und Stark weiter ausgebildeten Hypothese aus diskreten Energieelementen zusammengesetzt sein, deren Größe eben durch das Produkt aus dieser Konstanten (h) und der Schwingungszahl (ν) bestimmt ist.

Die physikalische Bedeutung des elementaren Wirkungsquantums ist indessen noch völlig unbekannt und hierin besteht, wie Planck selbst wiederholt hervorhebt, noch immer die größte Schwierigkeit seiner

1) Eine ausführlichere Darstellung finden die in diesem Aufsatze behandelten Probleme in einer in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien (Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXIX, Abt. IIa, Februar 1910) veröffentlichten Arbeit des Verf.: „Über die elektrodynamische Bedeutung des Planckschen Strahlungsgesetzes und über eine neue Bestimmung des elektrischen Elementarquantums und der Dimensionen des Wasserstoffatoms."

Theorie. Im folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, die Konstante h in einen Zusammenhang mit den Grundgrößen der Elektronentheorie zu bringen. Zu diesem Zwecke soll als Spezialfall eines optischen Resonators das Thomsonsche Modell des Wasserstoffatoms betrachtet und durch die gleichzeitige Anwendung der Elektronentheorie und der Planckschen Strahlungstheorie auf ein und dasselbe Problem ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Theorien aufgesucht werden.

Nach der Vorstellung J. J. Thomsons[1]) besteht bekanntlich ein Atom aus einer gleichmäßig dichten Kugel von positiver Elektrizität, innerhalb deren eine Anzahl negativer Elektronen kreisförmige Bahnen um den Mittelpunkt der Kugel beschreibt. Da die algebraische Summe aus der positiven und der negativen Elektrizität stets gleich groß ist, beträgt also bei dem Wasserstoffatome, das als das einfachste aller Atome nur ein einziges Elektron enthält, auch die positive Ladung gerade ein elektrisches Elementarquantum.

Bezeichnen wir also den Radius der von dem Elektron beschriebenen Kreisbahn mit r, den Halbmesser der positiv elektrischen Kugel (oder, was dasselbe ist, des Atoms) mit a und das elektrische Elementarquantum mit ε, so ist die Kraft, mit der das Elektron gegen die Mitte gezogen wird, gegeben durch

$$K = \frac{\varepsilon^2 r}{a^3}. \tag{1}$$

Hieraus ergibt sich, da diese Kraft der Zentrifugalkraft des kreisenden Elektrons gleich sein muß, für die kinetische Energie der Betrag

$$E_k = \frac{\varepsilon^2 r^2}{2a^3}; \tag{2}$$

denselben Wert erhält man auch auf Grund der Gleichung

$$E_p = \frac{K \cdot r}{2} \tag{3}$$

für die potentielle Energie.

Wird der Halbmesser der von dem Elektron beschriebenen Kreisbahn gleich dem Radius der Kugel, so wird

$$E_k = E_p = \frac{\varepsilon^2}{2a} \tag{4}$$

und die gesamte Energie

$$E = \frac{\varepsilon^2}{a}. \tag{5}$$

1) Vgl. etwa J. J. Thomson, „Elektrizität und Materie" (deutsch in der Sammlung „Die Wissenschaft", Bd. 3, 2. Aufl., Braunschweig 1909), Kap. 5.

Würde der Radius noch größer werden, würde also das Elektron aus der positiv elektrischen Kugel heraustreten, so würde

$$K = \frac{\varepsilon^2}{r^2}, \tag{6}$$

also

$$E_k = E_p = \frac{\varepsilon^2}{2r}. \tag{7}$$

Es nehmen also sowohl die kinetische als auch die potentielle Energie, wenn r von Null an wächst, stetig zu; für $r = a$ erreichen die beiden Energien ein Maximum und nehmen sodann, wenn r weiter wächst, wiederum stetig ab. Wir erkennen also hieraus, daß auch die Gesamtenergie eines durch ein Atommodell repräsentierten Resonators ein Maximum besitzen muß, das dann erreicht wird, wenn der Radius des von dem Elektron beschriebenen Kreises gleich ist dem Halbmesser der positiv elektrischen Kugel.

Es ist nun jedenfalls von Interesse, den Maximalwert der Energie, dessen das Wasserstoffatom fähig ist, mit dem Energieelemente $h\nu$ zu vergleichen, das nach Planck dem Wasserstoffatome als optischem Resonator zukommen muß.

Die genaue Bestimmung des Verhältnisses der beiden Größen ist allerdings insofern mit Schwierigkeiten verbunden, als wir zwar den Wert des Molekülhalbmessers, nicht aber den des Atomradius kennen und als für das elektrische Elementarquantum heute von verschiedenen Physikern noch immer verschiedene Werte angegeben werden.

Der Wert der Schwingungszahl ν ist indessen bereits durch die Werte bestimmt, die wir für ε und a annehmen. Denn es muß ja die auf das Elektron wirkende Anziehungskraft gleich sein seiner Zentrifugalkraft; es muß also die Beziehung gelten

$$\frac{\varepsilon^2 r}{a^3} = 4\, m r \pi^2 \nu^2 \tag{8}$$

(wenn m die Masse des Elektrons bedeutet). Hieraus folgt für die von r unabhängige Schwingungszahl die Gleichung

$$\nu = \frac{\varepsilon}{2 a \pi \sqrt{a m}} \tag{9}$$

oder, wenn wir mit

$$\gamma = \frac{\varepsilon}{m} \tag{10}$$

das ziemlich genau bestimmte Verhältnis der Ladung des Elektrons zu seiner Masse, die sogenannte spezifische Elektronenladung, bezeichnen

$$\nu = \sqrt{\frac{\varepsilon \gamma}{4 a^3 \pi^2}}. \tag{11}$$

Wir können also jedenfalls ohne Zuhilfenahme weiterer Hypothesen ein Intervall festlegen, innerhalb dessen das Verhältnis $\frac{\varepsilon^2}{a} : h\nu$ liegen muß.

Was nun das elektrische Elementarquantum betrifft, so werden für dieses gegenwärtig am häufigsten drei verschiedene Werte angegeben:

$$3{,}4,\ 3{,}1 \text{ und } 4{,}6 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostat. Einh.}$$

Der erste Wert stützt sich auf direkte Messungen Thomsons[1]); den zweiten fand Wilson[2]) durch Messungen, die auf demselben Prinzip wie die Thomsons beruhten, die aber nach einer wesentlich verbesserten Methode angestellt wurden. Der dritte Wert schließlich, der erst in den letzten Jahren bekannt wurde, gründet sich auf Beobachtungen, die Rutherford und Geiger[3]) über die Ladung eines positiven α-Teilchens anstellten und ferner auf die schon erwähnte Plancksche Konstante h, die in einen Zusammenhang mit der Größe ε zu bringen Planck durch mehrfache Hypothesen gelang[4]). Eine ebenfalls zu der Zahl $4{,}6 \cdot 10^{-10}$ führende experimentelle Bestimmung Ehrenhafts[5]) wurde, nachdem sie einige Zeit als wichtige Stütze der Planckschen Ableitung gegolten hatte, vor kurzem von Ehrenhaft selbst widerrufen, der bei seinen neuesten Versuchen auch wesentlich niedrigere Werte fand[6]).

Wir können also jedenfalls die Ungleichung aufstellen

$$3{,}0 < \varepsilon \cdot 10^{10} < 4{,}7 \tag{12}$$

und andererseits wohl als den wahrscheinlichsten Wert den von Wilson gefundenen

$$\varepsilon' = 3{,}1 \cdot 10^{-10} \tag{13}$$

bezeichnen. Denn er ergibt sich auch, wenn man die aus der kinetischen Gastheorie bekannte Masse des Wasserstoffatoms mit der Faradayschen Konstanten multipliziert, die die elektrische Ladung von 1 g Wasserstoff angibt.

---

1) Phil. Mag., März 1903.
2) Phil. Mag., April 1903.
3) Phys. Zeitschr. **10**, 42, 1909.
4) Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, § 158.
5) Phys. Zeitschr. **10**, 308, 1909.
6) Phys. Zeitschr. **11**, 1910.

Für den Halbmesser des Wasserstoffmoleküls fand bekanntlich Loschmidt[1]) auf Grund der kinetischen Gastheorie den Wert

$$R = 2{,}2 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm}. \tag{14}$$

Der Zusammenhang zwischen den Halbmessern des Atoms und des Moleküls ist uns nun freilich nicht bekannt; aber da Loschmidt seiner Ableitung die Hypothese zugrunde legte, daß im Zustande der Kondensation die Materie den Raum lückenlos ausfüllt, so dürfte unter den verschiedenen möglichen Annahmen immerhin die wahrscheinlichste die sein, daß

$$R^3 = 2a^3 \tag{15}$$

sei. Daraus folgt als wahrscheinlichster Wert für den Atomhalbmesser

$$a' = 1{,}75 \,.\, 10^{-8}\,\mathrm{cm}, \tag{16}$$

und da andererseits der richtige Wert von a wohl zwischen R und $\frac{R}{2}$ liegen muß, so können wir die zweite Ungleichung aufstellen

$$1{,}1 < a \cdot 10^8 < 2{,}2. \tag{17}$$

Für h benutzen wir den von Planck abgeleiteten Wert

$$h = 6{,}548 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{erg.\ sec}; \tag{18}$$

für die spezifische Elektronenladung γ den Wert, den an langsamen Kathodenstrahlen in guter Übereinstimmung Kaufmann[2]) und Simon[3]) ermittelten

$$\gamma = 5{,}6 \cdot 10^{17}\ \text{abs. Einh. (im elektrostat. Maße)}. \tag{19}$$

Die unteren Grenzen für das elektrische Elementarquantum wollen wir mit ε_1 und a_1, die oberen mit ε_2 und a_2 bezeichnen. Dann ergeben

	$\nu \cdot 10^{-14}$	$\frac{\varepsilon^2}{a} : h\nu$
$\varepsilon_1\ a_1$	17,9	0,70
$\varepsilon_1\ a_2$	6,3	0,99
$\varepsilon_2\ a_1$	22,4	1,37
$\varepsilon_2\ a_2$	7,9	1,92
$\varepsilon'\ a'$	9,06	0,93

sich durch Kombination dieser Größen die in der vorstehenden Tabelle verzeichneten Werte.

---

1) Vgl. Riecke, Lehrbuch der Physik, 4. Aufl., § 204.
2) Wied. Ann. **65**, 431, 1898.
3) Wied. Ann. **69**, 589, 1899.

Wir sehen aus dieser Tabelle, daß der richtige Wert des Quotienten zwischen 0,70 und 1,92 liegen muß und daß sich aus den wahrscheinlichsten Werten von ε und a für ihn die Zahl 0,93 ergibt, daß also keinesfalls die Größen $h\nu$ und $\frac{\varepsilon^2}{a}$ wesentlich voneinander verschieden sein können. Denn es ist ja die einzige ganze Zahl, die selbst oder mit ihrem reziproken Werte in dem zulässigen Intervalle liegt, die Zahl 1; und diese Tatsache gewinnt eine besondere Bedeutung, wenn wir uns vor Augen halten, daß nach Planck die einzelnen Energieelemente nicht weiter teilbar sind, so daß also nach Planck ein Resonator stets nur eine ganze Zahl von Energieelementen enthalten kann.

Es ist also nicht nur eine sehr naheliegende, sondern auch eine durch die zahlenmäßigen Verhältnisse gut bestätigte Hypothese, die wir durch die Behauptung aufstellen, daß in einem Zustande, der vor allen anderen durch seine besondere Einfachheit ausgezeichnet ist (in dem Falle $r = a$) auch die Energie des Wasserstoffatoms durch den denkbar einfachsten Ausdruck, nämlich durch die Größe $h\nu$, darstellbar ist; daß also das Energieelement, das dem Wasserstoffatome als optischem Resonator zukommt, identisch ist mit seiner maximalen Energie.

Lösen wir die dieser Hypothese entsprechende Gleichung

$$h\nu = \frac{\varepsilon^2}{a} \tag{20}$$

nach h auf und setzen wir für ν den schon früher gefundenen Wert (Gleichung 9), so erhalten wir eine einfache Formel, die den Zusammenhang des elementaren Wirkungsquantums mit den Grundgrößen der Elektronentheorie ausdrückt; sie lautet

$$h = 2\varepsilon\pi\sqrt{am}, \tag{21}$$

wobei m die Masse des Elektrons bedeutet.

Dieser Gleichung können wir nun auch leicht eine andere Gestalt geben, wenn wir die elektromagnetische Formel für die Masse des Elektrons berücksichtigen:

$$m = \tfrac{2}{3}\,\frac{\varepsilon^2}{c^2 a}\ ^{1)}, \tag{22}$$

1) Da, wie leicht gezeigt werden kann, die maximale Geschwindigkeit des Elektrons nur ungefähr $^1/_{100}$ der Lichtgeschwindigkeit beträgt — wir überzeugen uns hiervon auf Grund der Gleichung (20) und mittelst der Formel

$$\frac{\varepsilon^2}{2a} = \frac{m v_{max}^2}{2}, \tag{24}$$

wenn a den Radius des Elektrons und c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet. Wir erhalten dann die Formel

$$h = \frac{2\varepsilon^2\pi}{c}\sqrt{{}^2/_3\frac{a}{\alpha}}, \tag{23}$$

wobei also $\frac{a}{\alpha}$ das Verhältnis der Lineardimensionen des Atoms zu denen des Elektrons bedeutet. Aus dieser Formel ersehen wir auch deutlich, daß die Konstante h in ihrer Dimension mit dem Quotienten aus dem Quadrate des elektrischen Elementarquantums durch die Lichtgeschwindigkeit übereinstimmt.

Von der Richtigkeit und Verwertbarkeit der elektrodynamischen Formel für das elementare Wirkungsquantum können wir uns am besten überzeugen, wenn wir unsere Hypothese von der Identität des Energieelementes und der maximalen Energie mit einer zweiten, ebenfalls sehr naheliegenden Hypothese verknüpfen. Es ist die Annahme, daß die Konstante der Balmerschen Formel für das Wasserstoffspektrum[1]) identisch ist mit der Länge der von dem Wasserstoffatome emittierten ursprünglichen Welle; daß also der Quotient aus der Lichtgeschwindigkeit und dieser Konstanten, der gleich $8{,}23 \cdot 10^{14}$ sec^{-1} ist, den genauen Wert der Schwingungszahl des Wasserstoffatomes darstelle[2]).

Dann können wir also, da ν nunmehr sehr genau bekannt ist, in den Gleichungen (11) und (20) ε und a als Unbekannte ansehen und die beiden Gleichungen nach diesen beiden Unbekannten auflösen. Wir erhalten derart die Formeln:

$$\varepsilon = \sqrt[5]{\frac{h^3\gamma\nu}{4\pi^2}} \tag{26}$$

---

so brauchen wir die Veränderlichkeit der Masse mit der Geschwindigkeit nicht zu berücksichtigen.

1) Diese Formel lautet bekanntlich

$$\lambda = \frac{n^2}{n^2-4} \cdot 3{,}647 \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{cm}, \tag{25}$$

wobei für n der Reihe nach alle ganzen Zahlen von 3 an zu setzen sind. Die Konstante ist also die im Ultravioletten liegende Wellenlänge, die sich für $n = \infty$ ergibt. (Balmer, Notiz über die Spektrallinien des Wasserstoffes, Wied. Ann. **25**, 80, 1885; Riecke, Lehrbuch der Physik, 4. Aufl., § 345.)

2) Von der Richtigkeit dieser Hypothese können wir uns wiederum überzeugen, wenn wir die in der Tabelle zusammengestellten Werte von ν und insbesondere den wahrscheinlichsten $\nu' = 9{,}06 \cdot 10^{14}$ sec^{-1} betrachten.

und

$$a = \sqrt[5]{\frac{h\gamma^2}{16\,\pi^4\,\nu^3}}. \qquad (27)$$

Der Umstand, daß in beiden Formeln aus einem schließlich erhaltenen Ausdruck noch die fünfte Wurzel zu ziehen ist, bedingt eine große Genauigkeit der so gefundenen Werte:

$$\varepsilon = 3{,}18 \cdot 10^{-10} \text{ elektrost. Einh.} \qquad (28)$$

und

$$a = 1{,}88 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}. \qquad (29)$$

Beide Werte stimmen gut mit denjenigen überein, die vorhin in der Tabelle als die wahrscheinlichsten abgeleitet wurden.

Wien, im März 1910.

(Eingegangen 28. März 1910.)

Die Bedeutung der Absorptionsspektren für chemische Probleme[1]).

Von Konr. Schaefer.

Die Entdeckung der Spektralanalyse durch Kirchhoff und Bunsen bereicherte die chemische Forschung mit einer Untersuchungsmethode von außerordentlicher Wichtigkeit.

Die Erkenntnis, daß jedem Elemente ein charakteristisches Emissionsspektrum zukommt, führte bald zur Auffindung von neuen Elementen, deren Nachweis mit den bisher gebräuchlichen analytischen Methoden nicht gelungen war.

Eine solche Fülle fundamentaler Entdeckungen, wie sie das Studium der Emissionsspektren zur Folge hatte, konnte die Untersuchung der Absorptions- oder Restspektren bisher nicht aufweisen.

Zwar wurde schon früh die noch heute gültige Hypothese aufgestellt, daß jeder Stoff ein nur ihm eigentümliches Absorptionsspektrum hat, und damit schien für die chemische Analyse eine Methodik gewonnen zu sein, welche an Genauigkeit und Einfachheit die üblichen analytischen Methoden weit übertrifft.

Allein verschiedene Umstände zogen einer allgemeinen Anwendung der Absorptions-Spektralanalyse enge Grenzen.

1) Antrittsvorlesung in der Universität Leipzig am 7. März 1910.

Die Spektralapparate waren nur für die subjektive Wahrnehmung der Spektren eingerichtet, und das sichtbare Spektrum beträgt weniger als $^1/_{10}$ des bis jetzt nachgewiesenen Spektralbereiches.

Die Stoffe, welche im sichtbaren Spektrum charakteristische Absorption ausüben, sind aber in ihrer überwiegenden Mehrzahl von verwickeltem chemischen Bau. Hierdurch war die genauere Kenntnis eines engeren Zusammenhangs zwischen chemischen und optischen Eigenschaften sehr erschwert. Man mußte sich darauf beschränken, die Absorptionskurve als Eigentümlichkeit der gefärbten Stoffe zu registrieren, ohne einen tieferen Einblick gewinnen zu können, wie etwa die Absorptionsverhältnisse im einzelnen genetisch zu deuten seien.

Aus diesen Gründen blieb die Absorptions-Spektralanalyse vorwiegend auf die Klasse der Farbstoffe beschränkt, welche meist sehr charakteristische Absorptionsbänder besitzen, durch deren Ausmessung die Farbstoffe mit großer Sicherheit identifiziert werden können. Diese lediglich analytische Anwendung der Spektren hat trotzdem große Wichtigkeit erlangt, nicht nur in der Farbstoffchemie, sondern auch in der Technik und in der physiologischen Chemie, wobei nur an die Spektralanalyse des Blutes erinnert werden soll.

Lange Zeit hindurch nahm man an, daß das Absorptionsspektrum aller Stoffe unveränderlich sei, und daß man nur nötig habe, einmal für einen Stoff sein Spektrum festzustellen, um ihn unter allen Umständen wiedererkennen zu können.

Genauere Messungen zeigten jedoch, daß diese Ansicht in dieser allgemeinen Fassung unrichtig ist.

In vielen Fällen zeigen zwar Stoffe ein Absorptionsspektrum, dessen charakteristische Form unter den verschiedensten Versuchsbedingungen erhalten bleibt. Ohne diese Voraussetzung wäre ja überhaupt keine qualitative Spektralanalyse möglich gewesen.

Oft sind die Absorptionsspektren aber auch sehr unbeständig, und zwar in einem solchen Maße, daß ihre Identifizierung fast unmöglich wird.

Diese scheinbaren Regellosigkeiten haben lange Zeit eine allgemeine Anwendung der Spektroskopie in der Chemie verhindert. Es ist einleuchtend, daß in erster Linie einmal festgestellt werden muß, worin die Veränderlichkeit der Spektren beruht, bevor die Spektralanalyse eine zuverlässige Methodik abgeben kann.

Unter den zahlreichen Theorien, die bisher über die Gründe der Veränderlichkeit der Spektren in Lösungen aufgestellt worden sind, lassen sich deutlich zwei Richtungen unterscheiden.

Einmal werden in Anlehnung an die Gesetze der Emissionsspektren Ursachen vorwiegend physikalischer Natur behauptet. Ich will nur die Kundtsche Regel [1]) erwähnen, nach der das Brechungs- und Dispersionsvermögen der Lösungsmittel entscheidend für die Verschiebung der Spektren sein soll. Stellt man aber die Fälle zusammen, in denen die Kundtsche Regel geprüft worden ist, so scheint die Zahl der Ausnahmen so groß zu sein, daß von einer Regel keine Rede sein kann.

In schroffem Gegensatz zu diesen physikalischen Deutungen stehen die chemischen Erklärungsversuche.

Für diese Unklarheit ist wohl in erster Linie der Umstand verantwortlich zu machen, daß es meist schwierig, wenn nicht unmöglich ist, in einem so komplizierten System, wie es eine Lösung darstellt, physikalische und chemische Ursachen scharf zu trennen; jede Änderung einer Eigenschaft beeinflußt gleichzeitig verschiedene andere Eigenschaften.

Eine Entscheidung in diesen Fragen, vorläufig völlig zugunsten der chemischen Auffassung der Körperfarbe, wurde durch Hantzsch und seine Schüler herbeigeführt. Hantzsch studierte die optischen Eigenschaften solcher farbigen Komplexe, bei denen auf Grund ihrer chemischen Konstitution nicht anzunehmen war, daß sie sich bei der Auflösung und Verdünnung oder bei Änderung des Lösungsmittels oder der Temperatur chemisch ändern würden. Solche Verbindungen, die im Sinne der Wernerschen Theorie koordinativ gesättigt sind, z. B. $Pt\,Cl_6''$ [2]), $Mn\,O_4'$, $Cr\,O_4''$, $Cr_2\,O_7''$ [3]) [4]), $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ [5]), zeigten allerdings unter allen Verhältnissen eine so auffällige Beständigkeit der Spektren, daß der Schluß wohl berechtigt scheint, alle Veränderungen der Absorptionsspektren auf chemische Ursachen zurückzuführen.

Mit dieser Erkenntnis gewinnt die Spektroskopie für die Chemie die größte Bedeutung, denn nach Hantzsch weist jede Änderung der Spektren auf einen chemischen Vorgang hin. Die ungeheure Mannigfaltigkeit der Absorptionsspektren deutet auf so viele neue chemische Erscheinungen, daß es noch gar nicht abzusehen ist, welche Förderung

---

1) Vgl. Kayser, Spektroskopie Bd. III, S. 80.

2) Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 1216, 1908.

3) Z. phys. Ch. **63**, 367, 1908.

4) Abweichungen, welche bei genauen Messungen gefunden wurden, erklärt Hantzsch damit, daß auch koordinativ gesättigte Verbindungen nicht absolut gesättigt sind. Z. phys. Ch. **72**, 362, 1910.

5) Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 4328, 1908.

die Chemie aus der konsequenten Anwendung einer chemischen Auffassung der Körperfarbe erfahren wird.

Vorerst soll dieses Prinzip zu einer Untersuchung der herrschenden Lösungstheorien benutzt werden.

Die Dissoziationstheorie von Arrhenius hat eine Reihe von optischen Untersuchungen veranlaßt, welche je nach der Stellungnahme der Forscher die Theorie stützen oder widerlegen sollten.

Ostwald zog aus der Hypothese der Unabhängigkeit der Ionen den Schluß, daß alle binären Elektrolyte mit einem gemeinsamen farbigen Ion bei völliger Dissoziation identische Absorptionsspektren geben müssen, vorausgesetzt natürlich, daß das andere Ion farblos ist. Ostwald hat durch Untersuchung von 300 Salzen, Basen und Säuren festgestellt daß diese Forderung erfüllt ist, und hierdurch die Dissoziationstheorie um ein gewichtiges Beweismittel bereichert[1]).

Im Gegensatz hierzu führten die Gegner[2]) zahlreiche Fälle an bei denen eine Änderung des Dissoziationsgrades keinen Einfluß auf die Absorptionsspektren hat. Sie behaupten, daß ein farbiger Komplex als Ion andere optische Eigenschaften haben müsse, wie als Teil des undissoziierten Moleküls.

Ich glaube, daß es selten möglich ist, die Absorptionserscheinungen als Beweismittel für oder gegen die Gültigkeit der Dissoziationstheorie heranzuziehen. Die Unveränderlichkeit der Absorptionsspektren bei der Verdünnung beweist nichts gegen die Dissoziationstheorie, und die Veränderlichkeit des Spektrums kann oft auf andere Vorgänge bei der Verdünnung zurückgeführt werden. Nur in den vermutlich seltenen Fällen, wenn das Absorptionsspektrum des Ions beträchtlich von dem des undissoziierten Moleküls verschieden ist und keine Komplikation durch Hydratation, Komplexbildung, Hydrolyse usw. vorliegt, könnte eine Parallelität zwischen Verschiebung des Dissoziationsgrades und Veränderung des Spektrums erwartet werden. Vorläufig läßt sich nur feststellen, daß alle Absorptionserscheinungen so erklärt werden können, daß sie mit der Dissoziationstheorie im Einklange stehen.

Die Beobachtung, daß manche Stoffe bei der Auflösung ihre Farbe verändern, gewährt jenen Auffassungen eine gewichtige Stütze, welche eine chemische Beziehung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel annehmen. Hier sind die optischen Methoden den meisten physikalisch-chemischen Methoden an Feinheit weit überlegen, und es sei nur an

---

1) Z. phys. Ch. **3**, 601, 1889; **9**, 579--602, 1892.

2) Kayser, Handbuch Bd. III, S. 118—128.

die Erfolge erinnert, welche die Untersuchungen der Absorptionsspektren der Jodlösungen durch Beckmann und Waentig[1]) gehabt haben.

Sehr wichtige Aufschlüsse über den Zustand der Stoffe in Lösungen können Messungen der Absorptionsspektren bei verschiedenen Temperaturen geben. Gesättigte Komplexe zeigen keine Änderung der Absorption bei verschiedenen Temperaturen und ich will nur erwähnen, daß ich zum Beispiel bei Lösungen von Nitraten eine bemerkenswerte Konstanz der Absorptionsbänder gefunden habe.

Bei diesen Arbeiten[2]) wurde auch festgestellt, daß die formale Unterscheidung, welche zwischen selektiver und allgemeiner oder Endabsorption gemacht wurde, eine tiefere Bedeutung hat. Die allgemeine Absorption ist in allen untersuchten Fällen stark veränderlich mit der Temperatur, indem sie mit steigender Temperatur wächst, während die selektive Absorption bei chemisch unveränderten Stoffen konstant bleibt. Dies scheint mir darauf hinzudeuten, daß beiden Arten der Absorption eine prinzipielle Verschiedenheit zukommt.

Die Konstanz der Spektren bei der Verdünnung, welche in dem Beerschen Gesetz zum Ausdruck kommt, bietet in verschiedenen Fällen die Möglichkeit einer quantitativen Analyse bei Lösungen unbekannter Konzentration. Man braucht nur die Molekularextinktion bei einer bestimmten Schichtdicke zu ermitteln und kann aus dem bekannten Absorptionskoeffizienten den Gehalt der Lösung berechnen. Diese Methode gibt bei sehr verdünnten Lösungen intensiv gefärbter Stoffe genauere Resultate als die üblichen analytischen Bestimmungen; ja in einigen Fällen sind zwei farbige Stoffe in derselben Lösung nebeneinander quantitativ zu bestimmen, wenn ihre Absorptionsgebiete sich nicht überdecken, z. B. Kobalt und Nickelsalze.

Die Absorptionsspektren von festen und gasförmigen Stoffen sind nur in seltenen Fällen untersucht worden, trotzdem gerade solche Bestimmungen interessante Aufschlüsse über die Absorption der Stoffe bei verschiedenen Aggregatzuständen erwarten lassen. Für einige Salze mit gesättigtem farbigen Komplex ist nachgewiesen worden, daß die Absorption in festem Zustande und in Lösung unverändert bleibt[3]). Derartige Messungen sind besonders wünschenswert, weil auf diese Weise auch ein geringer Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption ermittelt werden kann.

1) Z. phys. Ch. 68, 513, 1910.
2) Vgl. auch Hartley, Trans. Royal Dubl. Soc. VII [2], 253 ff.
3) Schaefer, Z. f. wiss. Phot. 8, 229, 1910.

Auch für Gase und Dämpfe liegen verhältnismäßig wenige Untersuchungen vor. Hier verdienen vor allem die wichtigen Arbeiten [1]) von Janssen über die Absorption des Sauerstoffs Erwähnung. Sauerstoff gibt in größeren Schichtdicken einige Absorptionsbänder, welche auch mit Veränderung des Druckes bei äquivalenten Schichtdicken unverändert bleiben. Bei höheren Drucken entstehen aber außer diesen unveränderlichen Banden noch neue Absorptionsstreifen, deren Dunkelheit proportional dem Quadrat der Dichte wächst. Mit aller Wahrscheinlichkeit sind diese neuen Banden einem Polymeren des Sauerstoffs zuzuschreiben und man ist so in der Lage, die Gleichgewichtsbedingungen zwischen diesen beiden Formen des Sauerstoffs zu studieren.

Bei einer Erörterung der Bedeutung der Absorptionsspektren für die Konstitution [2]) der Stoffe muß festgestellt werden, daß die Forschungen auf diesem Gebiete lange Zeit hindurch kaum Resultate zu verzeichnen hatten.

Für diese Mißerfolge ist in erster Linie der Umstand verantwortlich zu machen, daß die Absorptionserscheinungen für einen zu kleinen Spektralbereich ermittelt wurden.

Als Ideal für diese Forschungen ist die Feststellung der Absorption aller Stoffe im gesamten realisierbaren Spektrum aufzustellen.

Wenn es gelänge, für jede Verbindung die Absorptionskurven im gesamten Spektrum zu ermitteln, so hätten wir eine so umfassende Darstellung so vieler Eigenschaften der Stoffe, daß neue Zusammenhänge von ungeahnter Bedeutung mit Sicherheit gefunden werden müßten.

Daß diese Forderung nicht erfüllt worden ist, liegt in der Schwierigkeit der Untersuchung im Gebiete elektrischer Wellen, des Ultrarots und des Ultravioletts begründet.

Die Methodik der Absorptionsmessungen für elektrische Wellen ist noch am wenigsten entwickelt und angewandt worden. Es gelang jedoch Drude, eine charakteristische Absorption der *OH*-Gruppe festzustellen.

Größere Erfolge hatten die Messungen in Ultrarot. Hier konnte Coblentz [3]) für Methyl-, Amido-, Nitro- nnd Hydroxylgruppen scharf begrenzte Absorptionsbänder messen. Auch für die Stellungsisomeren, z. B. die Xylole, fand er Gesetzmäßigkeiten im Bau der Absorptionsbanden.

---

1) Zusammenstellung in Kayser, Spektroskopie Bd. III, S. 131.

2) Eine sehr vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Literatur gibt Ley, dieses Jahrbuch **6**, 274ff., 1909; daher konnte bei diesen Ausführungen von Literaturangaben abgesehen werden.

3) Dieses Jahrbuch **4**, 7, 1907.

Die Tatsache, daß auch gesättigte Gruppen im Ultrarot selektiv absorbieren, ist besonders wichtig, weil hiermit die völlig gesättigten Stoffe, welche meist nicht im sichtbaren Spektrum oder Ultraviolett absorbieren, der Spektralanalyse zugänglich geworden sind.

Coblentz selbst zieht keine allgemeinen Schlüsse aus seinen Arbeiten. Seine Resultate scheinen aber darauf hinzuweisen, daß im Ultrarot vorwiegend die Existenz von bestimmten Atomgruppen registriert wird. Wenn sich diese Annahme bewahrheiten sollte, so würden Absorptionsspektren im Ultrarot die größte Wichtigkeit für Konstitutionsforschungen haben.

Eine universelle Bedeutung gewann die Spektroskopie für die Chemie durch die Arbeiten Hartleys, welcher die Untersuchungsmethode für den ultravioletten Spektralbereich so sehr verbesserte, daß ihre allgemeine Anwendung auch in chemischen Laboratorien möglich geworden ist.

Baly[1]) verdanken wir eine weitere Vereinfachung der Technik. Auch die Registrierung der Absorptionserscheinungen in Form sogenannter molekularer Schwingkurven ist als großer Fortschritt für eine zweckmäßige Darstellung der Absorptionskurven zu bezeichnen. Die photographische Fixierung der Spektren bietet sogar vor den subjektiven Methoden bedeutende Vorteile. Seitdem es gelungen ist, Spektralapparate[2]) zu konstruieren, welche ein scharfes Bild der Spektren vom Rot bis zum Ultraviolett entwerfen, verdient die Photographie der Spektren fast immer den Vorzug. Die Wichtigkeit der Ultraviolettspektren, besonders für die organische Chemie, beruht darin, daß fast alle aromatischen Verbindungen und die meisten ungesättigten aliphatischen Verbindungen im Ultraviolett eine selektive Absorption haben und somit eine optische Analyse ermöglichen.

Es scheint gerechtfertigt, in diesem Zusammenhange vor allem die Arbeiten Hartleys über das Benzol zu erwähnen. Es wurde hierdurch die Erkenntnis gewonnen, daß Benzol ein farbiger Kohlenwasserstoff ist, dessen Absorptionsspektren zu der chemischen Struktur des Benzolringes sicher in enger Beziehung steht. Benzol hat in Lösungen sieben[3]) schmale, scharf begrenzte Absorptionsbänder, deren Entstehung

---

1) Z. phys. Ch. **55**, 487, 1906.

2) Besonders empfehlenswert sind die Quarzspektrographen von Adam Hilger, London NW., 75 A Camden Road.

3) Nach neueren Untersuchungen wurden noch weitere Absorptionsbanden entdeckt.

von Baly mit den sieben Möglichkeiten eines Bindungswechsels in Zusammenhang gebracht wird.

Eine weitere Eigentümlichkeit des Benzolspektrums ist seine auffällige Empfindlichkeit gegen die Einführung von Substituenten in den Benzolkern. Selbst einfache Substituenten, die als chemisch indifferent gelten, bewirken eine völlige Veränderung des Spektrums. Diese Beobachtung wird so gedeutet, daß der Benzolkern zwar hinsichtlich der Festigkeit sehr beständig, aber in seinen statischen Beziehungen sehr labil ist, etwa ähnlich einem elastischen Ringe.

Hier berühren sich die Ansichten Balys mit denen durch ganz andere Erwägungen gewonnenen Vorstellungen Kauffmanns, der ebenfalls annimmt, daß der Benzolkern alle möglichen Zustände annehmen kann und zwar ebenso viele, wie Benzolderivate möglich sind.

Als typisches Beispiel für die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren des Benzols soll das Anilin genannt werden. Die Amidogruppe bewirkt ein Zusammenfließen der Benzolbänder in ein breites Band, das außerdem stark nach Rot verschoben ist. Salzbindung erzeugt wieder eine Annäherung an das Benzolspektrum, wonach der Schluß berechtigt erscheint, daß im Salz auch chemisch der Benzolcharakter wieder mehr entwickelt ist.

Jedenfalls sind wir nicht imstande, diese Erscheinungen durch die üblichen Strukturbilder zu veranschaulichen.

Es ist zu erwarten, daß durch eine systematische Untersuchung der Benzolderivate noch eine weitere Aufklärung über die Bindungen im Benzolkern bei seinen verschiedenen Derivaten erhalten werden kann. Aber auch im Rahmen der Strukturchemie wurden beachtenswerte Erkenntnisse mit Hilfe der Spektralanalyse gewonnen; bei diesen Untersuchungen wurde, wie auch bei anderen physikalisch-chemischen Methoden die Voraussetzung gemacht, daß ähnliche Verbindungen auch ähnliches Verhalten zeigen.

So sei an die Hartleysche Konstitutionsbestimmung des Isatins und des Karbostyrils erinnert. Ebenso konnte durch Ley[1]) der Konstitutionsbeweis für einige aromatische Aminosäuren auf diese Weise einwandfrei erbracht werden, wobei noch besonders darauf hinzuweisen ist, daß auch andere physikalisch-chemische Methoden, z. B. Leitfähigkeitsmessungen, zu denselben Ergebnissen führten.

Weiter muß als Ergebnis optischer Untersuchungen der wichtige

1) Ber. d. D. chem. Ges. 42, 3441, 1909.

Nachweis genannt werden, daß bei gewissen Reaktionen, z. B. der Salzbildung, eine Umlagerung stattfindet.

Hier stehen die chinoiden Umlagerungen im Vordergrund des Interesses.

Chinon ist, wie schon Hartley und Baly fanden, durch ein Absorptionsband in Violett und Ultraviolett ausgezeichnet und das Auftreten dieser „chinoiden" Bänder wies bei zahlreichen anderen Stoffen auf eine chinoide Umlagerung hin. Es sind die Nitraniline, ferner die Nitrophenolsalze zu nennen.

Auch die Konstitution des Chinons selbst sowie seiner Derivate ist von Baly untersucht worden. Der Chinontypus ist sehr leicht beeinflußbar, und die Substitution durch negative Atome und Gruppen führt wieder eine Annäherung an den Benzolcharakter herbei.

Die optische Ähnlichkeit der Diketone mit den Chinonen deutet ebenfalls auf Beziehungen zwischen diesen beiden scheinbar sehr verschiedenen Körperklassen hin.

Witt hatte die Entstehung der Farbigkeit auf die Anwesenheit bestimmter Atomgruppierungen zurückzuführen gesucht, die er Chromophore nannte. Durch Anwesenheit anderer Gruppen sollte die Farbigkeit beeinflußt werden; unter diesen nahmen die sogenannten Auxochrome, welche die Farbe stets vertiefen, eine besondere Stellung ein.

Wenn auch zugegeben werden muß, daß oft die Chromophortheorie das Auftreten der Farbe und ihre Veränderlichkeiten befriedigend erklärt, so versagt doch die Theorie in anderen Fällen, in denen zweifellos mit der Einführung neuer Gruppen oder mit der Salzbildung tiefgehende Veränderungen, intramolekulare Umlagerungen und Neubildungen anderer Chromophore stattfinden.

Diese durch Umlagerungen bewirkten Farbänderungen wurden zuerst durch Hantzsch optisch untersucht im Anschluß an seine Arbeiten über die Pseudosäuren. Es war optisch möglich, viele Stoffe als Pseudosäuren bezw. Pseudobasen zu charakterisieren; so sei nur an die Polynitrokörper, an die Nitrolsäuren, die Aminoazoverbindungen und die Violursäure erinnert.

Bei allen diesen Umlagerungen findet eine völlige Veränderung der Absorptionskurve statt.

Als ein wichtiges Ergebnis dieser Forschungen, welches auch über den Rahmen der organischen Chemie hinaus ein größeres Interesse beansprucht, ist die Modifizierung der Indikatorentheorie zu nennen.

Durch Stieglitz, sowie besonders durch Hantzsch wurde an die Stelle der Ostwaldschen Ionentheorie der Indikatoren die che-

mische Theorie wieder in ihre Rechte gesetzt, nach der die Farbänderung eines Indikators nicht ursächlich mit der Ionenbildung zusammenhängt, sondern vielmehr auf einer chemischen Umlagerung beruht.

Verhältnismäßig neueren Datums ist die allgemeine Erkenntnis, daß durch die Betätigung von Nebenvalenzen häufig durchgreifende Farbänderungen auftreten.

Am deutlichsten offenbart sich dies bei gewissen Organometallverbindungen, speziell den von Ley näher untersuchten inneren Komplexsalzen.

Die Tatsache, daß manche Schwermetallverbindungen normal absorbieren, andere hingegen ein ganz abweichendes Verhalten zeigen, wird von Ley so gedeutet, daß das Metall in letzterem Falle außer durch Hauptvalenzen noch durch Nebenvalenzen gebunden ist. Hierfür liefern die Metallverbindungen der Aminosäuren sowie der Ketonsäureester interessante Belege.

Eine solche Nebenvalenzbetätigung und die damit verknüpfte Farbänderung ist nicht allein bei diesen Verbindungen wahrscheinlich, welche gewissermaßen eine Brücke zwischen der organischen und anorganischen Chemie herstellen; Nebenvalenzen sind auch bei rein organischen Verbindungen anzunehmen.

Ich habe schon darauf hingewiesen, daß die üblichen strukturchemischen Auffassungen auch in der organischen Chemie nicht ausreichen, um feinere Bindungsverhältnisse innerhalb des Moleküls zu erklären.

Auch den durch Valenzen gewöhnlicher Art gebundenen anorganischen Radikalen muß man ähnlich den Organometallen Residualaffinitäten zuschreiben und die Art ihrer Betätigung spielt wie bei den inneren Komplexsalzen für die Farbigkeit des Moleküls eine große Rolle.

Auf eine Wirkung der Nebenvalenzen beruht auch die von Hantzsch Pantochromie[1]) genannte Erscheinung, daß Salze gewisser farbloser oder schwachfarbiger Säuren mit verschiedenen farblosen Metallen dennoch in allen Farben auftreten können.

Ebenfalls in Zusammenhang mit Nebenvalenzen steht wahrscheinlich die Chromotropie, nach der indifferente Stoffe wie Nitranilin, Chinon sowie Salze von Polynitrokörpern in mehreren Farben, meist einer gelben und roten Form dargestellt werden können.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch die Stereochemie durch optische Studien wesentliche Förderung zu erwarten hat[2]). Mehrfach

1) Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 966, 1909.

2) Stobbe, Ber. d. D. chem. Ges. **43**, 504, 1910.

ist beobachtet worden, daß auch stereoisomere Verbindungen durch verschiedene Lichtabsorption ausgezeichnet sind. Vielleicht würde sich auch die optische Analyse zu einer Methode der Konfigurationsbestimmung entwickeln lassen.

In den bisherigen Entwickelungen wurde von einer Erklärung der letzten Ursachen der Absorption abgesehen, und in der Tat hat die theoretische Spekulation in dieser Richtung noch wenig Erfolg zu verzeichnen.

Mit den bisher schon benutzten Vorstellungen der Atomistik versuchten Baly und andere englische Forscher das Zustandekommen selektiver Absorption bei verschiedenen Verbindungsklassen zu erklären.

Baly sieht in einem Bindungswechsel und dem Auftreten dynamischer Gleichgewichte die eigentlichen Ursachen selektiver Absorption und versucht so die Absorptionsbanden durch den isorrhopischen Vorgang beim Benzol, dem Chinon, den Ketonen etc. zu erklären.

Ungleich verheißungsvoller scheinen die von Stark entwickelten Anschauungen über das Zustandekommen der selektiven Absorption nicht nur im Ultraviolett und dem sichtbaren Spektrum, sondern auch in Ultrarot zu sein.

Stark unterscheidet nach der Bindung und Lagerung der negativen Elektronen auf der positiv geladenen Sphäre des Atoms drei Arten von Elektronen: Ungesättigte, gesättigte und gelockerte Valenzelektronen.

Bei der Loslösung eines Elektrons aus dem Molekül und bei der Wiederanlagerung werden elektromagnetische Wellen ausgesandt, indem die kinetische Energie der Elektronen in elektromagnetische Strahlungsenergie verwandelt wird.

Stark berechnet auf Grund des Planckschen Elementargesetzes der Strahlung eine untere Grenze für die emittierte Wellenlänge; ferner findet er, daß die Gesamtheit der Wellenlängen, welche bei den Schwingungen eines Valenzelektrons emittiert werden, eine Doppelbande bildet, von denen die eine nach dem Ultrarot, die andere nach dem Ultraviolett zu abschattiert ist.

So hat das Studium der Absorptionsspektren wieder einen neuen Kontakt zwischen der Chemie und der Physik herbeigeführt. Denn letzten Endes bedeuten die Erkenntnisse, die wir durch das Studium der Absorption innerhalb weiter Strahlungsbereiche gewonnen haben, eine Umgestaltung des Valenzbegriffes und seine Entwickelung auf elektroatomistischer Grundlage.

(Eingegangen 16. Mai 1910.)

Über die Struktur der γ-Strahlen[1].

Von **Edgar Meyer.**

§ 1. Über die Natur der γ-Strahlen bestehen verschiedene Hypothesen. Allgemein faßt man wohl die γ-Strahlen als qualitativ nicht verschieden von den Röntgenstrahlen auf, und damit gelten die Anschauungen, die man sich über die Natur der Röntgenstrahlen gebildet hat, auch für die γ-Strahlen. Die größte Beachtung hat wohl die Theorie gefunden, die die γ-Strahlen als elektromagnetische Impulse ohne periodischen Charakter im Äther betrachtet, entstanden durch Beschleunigung von Elektronen.

Demgegenüber hat nun schon früher Paschen[2]) und neuerdings W. H. Bragg[3]) die γ-Strahlen als eine korpuskulare Strahlung angesprochen. Ersterer faßt sie auf als Elektronen von nahezu Lichtgeschwindigkeit, letzterer als neutrale Doppelteilchen, entstanden durch Zusammenlagerung eines α- und eines β-Teilchens. Schwer in Einklang zu bringen mit dieser Theorie von Bragg sind wohl die Versuche über die Polarisation der Röntgenstrahlen.

Nimmt man die nicht unbegründete Hypothese als richtig an, daß einerseits γ- und Röntgenstrahlen, anderseits Röntgenstrahlen und sehr kurzwelliges Licht wesensgleich sind, so läßt sich auch die Lichtquantenhypothese (Einstein, Stark) auf die γ-Strahlen übertragen[4]). Danach bliebe die elektromagnetische Energie eines „γ-Quantums" in einem kleinen Volumen konzentriert und pflanzte sich nur nach einer bestimmten Richtung hin fort. Die Polarisationsversuche wären mit einer solchen Auffassung im Einklang.

Eine ähnliche vermittelnde Stellung, wie sie die Lichtquantentheorie zwischen der Impulstheorie und den Korpuskulartheorien einnimmt, stellt auch die Auffassung von J. J. Thomson[5]) dar, die darauf basiert, daß angenommen wird, die von den Elektronen ausgehenden Faradayschen Kraftröhren hätten wirkliche reale Bedeutung. Die

---

1) Aus den Sitzungsber. d. Berliner Akad. d. Wiss. Juni 1910.

2) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4), **14**, 164, 1904; **14**, 389, 1904; Phys. Zeitschr. **5**, 563, 1904.

3) W. H. Bragg, Phil. Mag. (6), **14**, 429, 1907; Nature **77**, 270, 1908, — und J. P. V. Madsen, Trans. Roy. Soc. of South Australia **32**, 1908.

4) Vgl. z. B. E. v. Schweidler, Phys. Zeitschr. **11**, 225, 1910.

5) J. J. Thomson, Cambridge Proc. **14**, 540, 1908; Phil. Mag. (6) **19**, 301, 1910; ferner N. R. Campbell, Modern Electrical Theory, Cambridge, University Press 1907, S. 319.

Thomsonsche Theorie unterscheidet sich von der aus der Lichtquantenhypothese folgenden Anschauung auch dadurch, daß nach ihr die Energiedichte mit der Entfernung von der Strahlungsquelle abnimmt.

Betrachtet man nun auf Grund dieser Hypothesen den Elementarprozeß der γ-Strahlaussendung, so zeigt sich, daß sämtliche Auffassungen folgendes gemeinsam haben. Die Strahlungsenergie wird nicht mit gleicher Dichte nach allen Richtungen hin in den Raumwinkel 4π eingestrahlt, sondern es gibt bevorzugte Richtungen maximaler Energiedichte. Im besonderen: nach Paschen, Bragg, Einstein und Stark würde die gesamte Energie nur in eine bestimmte Richtung gesandt, nach Thomson in einen Raumwinkel, der klein gegen 4π ist. Daß man auch nach der Impulstheorie zu einer ähnlichen Auffassung gelangt, hat Sommerfeld[1]) gezeigt (vgl. weiter unten).

Der Kürze halber soll dieses Verhalten als anisotrope Struktur der Strahlung bezeichnet werden, im Gegensatze zu isotroper Struktur, bei der die Energie gleichmäßig über den Raumwinkel 4π verteilt wird.

§ 2. Um experimentell entscheiden zu können, ob die γ-Strahlung isotrope oder anisotrope Struktur besitzt, denken wir uns eine γ-strahlende Substanz in einem Punkte A des Raumes. Um A sei eine Kugelfläche vom Radius R beschrieben, und es sei auf der Kugel ein Flächenstückchen von dem Inhalte F abgegrenzt.

Nehmen wir Anisotropie der Strahlung etwa in dem Betrage als vorhanden an, wie sie nach den Korpuskulartheorien auftritt, so wird, falls bei dem einzelnen Elementarprozesse jede Richtung für die Aussendung des Energiebetrages gleich wahrscheinlich ist, die sich in F pro Zeiteinheit bemerkbar machende Anzahl Elementarprozesse Z proportional F und umgekehrt proportional R^2 sein.

Hat man es dagegen mit Isotropie zu tun, so wird jeder Elementarprozeß in A, der mit der Aussendung von γ-Strahlung verknüpft ist, eine Wirkung (sei es eine Phosphoreszenz-, eine Ionisationswirkung od. dgl.) in F erkennen lassen. Die Anzahl der pro Zeiteinheit in F stattfindenden Wirkungen muß dann unabhängig von F und von R sein (nur die Intensität der Wirkungen, z. B. bei Ionisation, hinge von F und R ab)[2]).

Es kommt also darauf an, die Anzahl der pro Zeiteinheit in F eintreffenden γ-Wirkungen zu zählen und zu untersuchen, ob diese

1) A. Sommerfeld, Phys. Zeitschr. **10**, 969, 1909.

2) An Stelle von F kann man natürlich auch den durch F und R bestimmten Raumwinkel betrachten.

Anzahl abhängt von der Größe F bei konstantem R oder von R bei konstantem F.

Die Struktur der Strahlung nach der Impulstheorie bedarf noch der Erörterung. Man hat es, wie erwähnt, nach Sommerfeld bei dieser Theorie nicht mit Isotropie zu tun. Schweidler hat aber a. a. O. berechnet, daß der Unterschied zwischen der korrekten Theorie und der Annahme isotroper Kugelwellen nicht groß ist. Schweidler findet, daß, wenn nach den Korpuskulartheorien durch F nur 1 Prozent der überhaupt von A ausgehenden Strahlen hindurchgehen, es nach der exakten Impulstheorie 80 Prozent, bei isotropen Kugelwellen 100 Prozent tun.

Hiernach könnte es scheinen, als ob mit einem Nachweise starker Anisotropie die Impulstheorie widerlegt wäre. Dem ist aber nicht so. Schweidler legt nämlich seinen Berechnungen die Sommerfeldschen Annahmen zugrunde, die sich speziell auf Röntgenstrahlen beziehen. Diese Annahmen sind geradlinige Bremsung sowie ein Bremsweg von der Größenordnung der molekularen Wirkungssphäre. Ferner soll sich bei der Bremsung die Elektronengeschwindigkeit v zwischen den Grenzen $v = 0$ und $v = \frac{1}{3} c$ ändern (c Lichtgeschwindigkeit). Es ist aber wohl nicht von der Hand zu weisen, daß man auf Grund der Sommerfeldschen Überlegungen mit anderen Annahmen, die spezieller auf den Prozeß der γ-Strahlaussendung beim Radium zugeschnitten sind, auch zu einer größeren Anisotropie der Strahlung kommen kann, als sie von Sommerfeld für die durch Kathodenstrahlen erzeugten Röntgenstrahlen berechnet wurde.

§ 3. Als einfachste Methode der Zählung wurden die zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung, die sogenannten Schweidlerschen Schwankungen, benutzt [1]. Ist Z die mittlere Anzahl der radioaktiven Atome eines Präparats, die pro Zeiteinheit zerfallen, so ist die mittlere Abweichung $\bar{\varepsilon}$ von diesem Werte Z ausgedrückt in Bruchteilen des Normalwertes Z gegeben als:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{Z}}.$$

Mißt man also die radioaktive Schwankung $\bar{\varepsilon}$ (Schwankung in der γ-Strahlionisation) in F, so muß bei Isotropie $\bar{\varepsilon}$ nahe unabhängig von F sein, da, wie oben ausgeführt, immer alle Z zur Wirkung gelangen. Bei Anisotropie aber muß $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{Z'}}$ sein, d. h. gleich der

1) E. von Schweidler, Int. Congr. de Rad., Liège 1905, vgl. ferner meinen Bericht, dieses Jahrb. 5, 423, 1908; 6, 242, 1909.

reziproken Wurzel aus der Anzahl zerfallender Atome Z', die sich pro Zeiteinheit in F bemerkbar machen, oder da Z' proportional F ist, muß

$$\bar{\varepsilon} \text{ proportional } \frac{1}{\sqrt{F}} \text{ sein.}$$

§ 4. Bei der Ausführung[1]) derartiger Versuche, die im folgenden beschrieben werden sollen, hat sich nun als Resultat gezeigt, daß tatsächlich bei der γ-Strahlung eine starke Anisotropie besteht. Der Klarheit halber soll nochmals gesagt werden, was unter dieser Anisotropie zu verstehen ist: Betrachtet man eine γ-strahlende Substanz in einem Punkte A des Raumes und denkt sich um A eine Kugelfläche vom Radius R gelegt, so ist die in einem bestimmten Zeitmomente in der Oberfläche der Kugel liegende Energie nicht gleichmäßig über diese verteilt, sondern auf bestimmte kleine Stellen (patches, wie Thomson[2]) sie nennt) lokalisiert. Die Lagen dieser Konzentrationsstellen sind vollkommen voneinander unabhängig[3]). Bezogen auf den einzelnen Elementarprozeß der γ-Strahlaussendung, sagt dieses aus, daß die von einem beschleunigten Elektron ausgestrahlte Energie nicht gleichmäßig in den Raumwinkel $\omega = 4\pi$ eingestrahlt wird, sondern entweder in einen solchen Raumwinkel, der klein ist gegenüber $\omega = 4\pi$ (klein gegenüber den Abmessungen des verwandten Kondensators, vgl. weiter unten), oder aber die Energie bleibt in einem kleinen Volumen konzentriert und wird nur nach einer bestimmten Richtung hin ausgesandt[4]). Dieses ist der einzig bindende Schluß, der sich aus den Versuchen ziehen läßt, eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien der γ-Strahlen ergibt sich nicht; so auch, um etwas Spezielleres hervorzuheben: über die Volumenausdehnung des von einem Elementarprozesse herrührenden Energiebetrages in Richtung des Strahles läßt sich nichts aussagen.

§ 5. Den Hauptteil der benutzten Versuchsanordnung bildet die Ionisationskammer C, von der Fig. 1 einen schematischen Durchschnitt

1) Hr. E. v. Schweidler hat in seiner Arbeit: „Zur experimentellen Entscheidung der Frage nach der Natur der γ-Strahlen" (a. a. O.) dieselbe Idee (ohne ausgeführte Versuche) angegeben, die ich in der vorliegenden Arbeit ausgeführt habe. Es sei mir gestattet zu bemerken, daß ich mich schon bei der Ausführung der endgültigen Messungen befand, als die Arbeit von Hrn. v. Schweidler erschien.

2) J. J. Thomson, Cambridge Proc. **14**, 540, 1908.

3) Mit andern Worten: Die Konzentrationsstellen sind nach dem Gesetze des Zufalls über die Kugeloberfläche verteilt.

4) Ob zwei diametral entgegengesetzte Richtungen oder Raumwinkel vorkommen können, mag dahingestellt bleiben.

in richtigen Größenverhältnissen gibt. A ist eine 0,8 cm dicke Halbkugel aus Blei, die innen und außen zur Herabsetzung der auftretenden Voltaeffekte mit 1 mm dicken Messinghalbkugeln belegt ist; der innere Radius beträgt 7 cm. A wird von dem gut polierten Bernsteinstück G (2 cm Radius, 2 cm Höhe) getragen und besitzt eine durch den Bernsteinpfropfen H isolierte Zuleitung, die mit einem Quadrantenelektro-

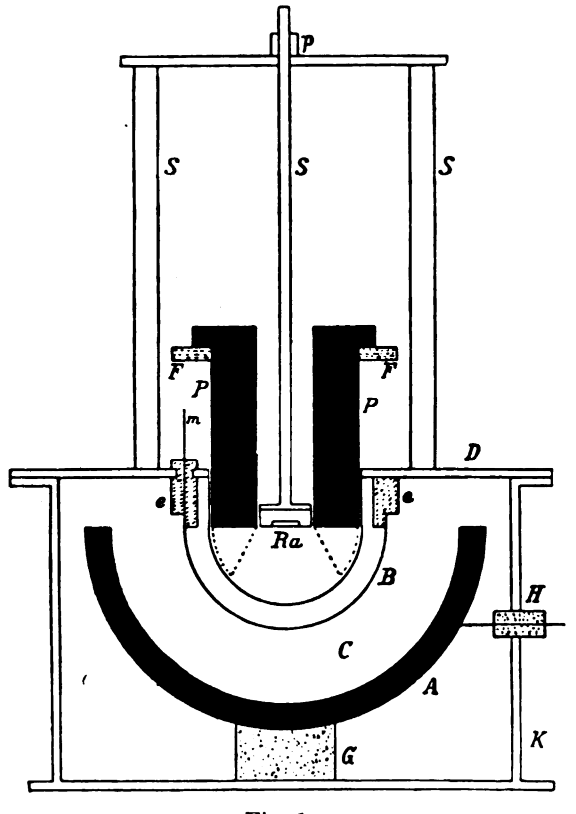


Fig. 1.

meter (vgl. Fig. 2) verbunden werden kann. B ist eine mit A konzentrische Halbkugel aus 1 mm dickem Messingblech und 4 cm äußerem Radius; sie wird vermittels 3 Ebonitstücke e (2 cm Höhe) von dem 3 mm dicken Messingdeckel D des sehr stabil gebauten Schutzkastens K getragen. B besitzt die isolierte Durchführung m. Der Deckel D hat in der Mitte eine Öffnung von 3 cm Radius, die durch einen kurzen

Messingzylinder (Höhe 2 cm) und eine angesetzte Messinghalbkugel (Radius 3 cm, Dicke 1 mm) in der aus der Figur ersichtlichen Weise geschlossen ist. Der freie Abstand zwischen *A* und *B* beträgt 3 cm.

Das Radium *Ra* (16,5 mg reines $RaBr_2$) befindet sich in einer der bekannten, mit einer dünnen Glimmerplatte verschlossenen Ebonitkapsel; es wird von dem Gestänge *SSS* in der aus der Figur zu ersehenden Weise getragen und kann in beliebiger Höhe festgestellt werden. Die Lage des Präparates wurde so justiert, daß es möglichst im Zentrum der Kugeln *A* und *B* lag, ein Anschlag *p* sorgte dafür, daß diese Stellung auch nach einem Hochziehen des Präparates wieder eingenommen wurde.

In die mittlere Vertiefung des Deckels *D* konnten nun verschiedene Bleiblenden *P* eingesetzt werden, die die Strahlen des *Ra* auf einen gewissen Raumwinkel beschränkten. Es waren zylindrische Bleiklötze von etwa 6 cm Durchmesser, die eine zentrische Bohrung von 22,5 mm besaßen, um die Radiumkapsel aufzunehmen. Vermittelst eines überstehenden Randes werden die Blenden von einem stabilen Holzgestell, dessen Durchschnitt bei *FF* angedeutet ist, getragen. Das Gestell *FF* war auf derselben schweren Grundplatte festgekittet, die auch die ganze Ionisierungskammer trug.

Unter Blende I ist im folgenden diejenige verstanden, die mit ihrem unteren geraden Rande mit der Radiumkapsel abschloß, also die Strahlen in einen Raumwinkel von fast 180^0 eintreten ließ. Die anderen Blenden, bezeichnet mit II und III, besaßen verschiedene Verlängerungen von der Art des in Fig. 1 eingezeichneten punktierten Stückes.

Die beschriebene Ionisationskammer stellt also einen Kugelkondensator dar, in den die Strahlung eines Radiumpräparates, auf verschiedene Raumwinkel begrenzt, eintreten kann. Da die Strahlung bis zum Kondensator außer der dünnen Glimmerplatte 2 mm Messing zu durchdringen hatte, so waren fast nur die γ-Strahlen wirksam. Auch hatte eine Zwischenschaltung einer 1,2 mm dicken Bleiplatte direkt vor das Präparat auf die Versuchsresultate keinen merkbaren Einfluß, was der Fall hätte sein müssen, falls durch die 2 mm Messing noch β-Strahlen in nicht zu vernachlässigender Menge hindurchgegangen wären.

Man muß nun in dem Kondensator *C* bei den verschiedenen Öffnungswinkeln zweier Blenden die Schwankungen der Ionisation und damit die zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung des Präparates messen und sehen, ob $\bar{\varepsilon}$ sich mit der Blendenöffnung ändert oder nicht.

§ 6. Die zur Messung der Ionisationsschwankungen angewandte Anordnung, eine Nullmethode, ist in Fig. 2 schematisch dargestellt.

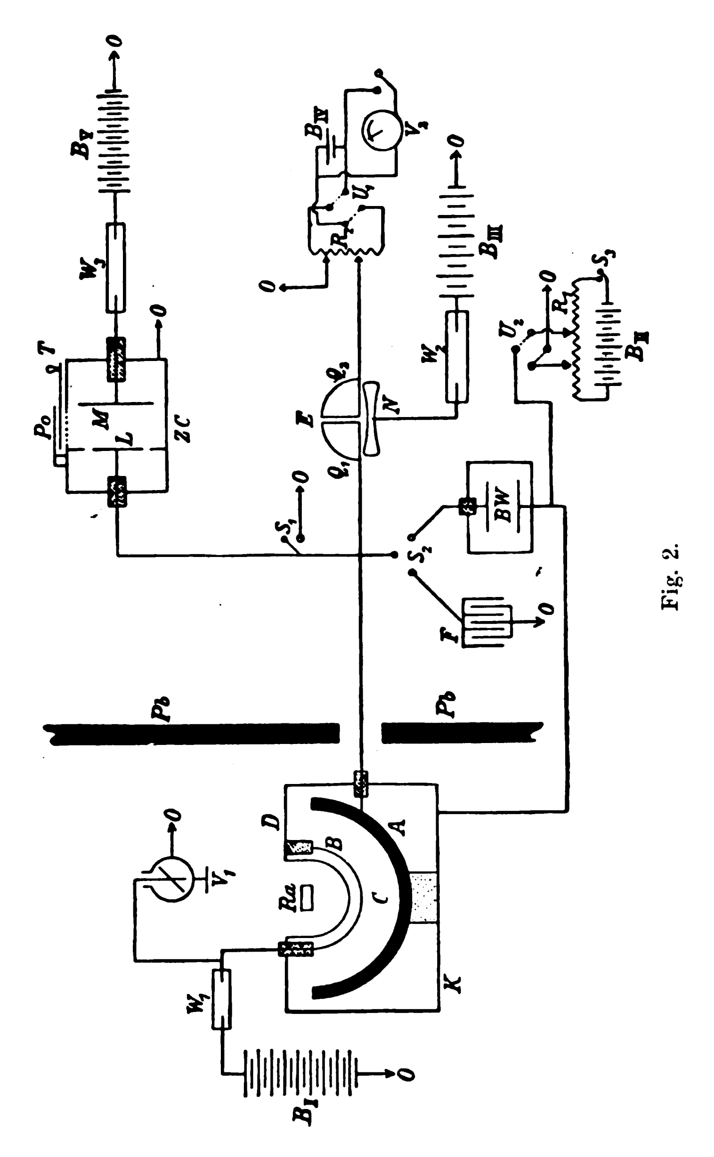


Fig. 2.

Die Elektrode A der Ionisierungskammer C, die im folgenden Elektrometerkugel genannt werden soll, war mit dem einen Quadranten-

paare Q_1 eines Dolezalekschen Elektrometers E verbunden, dessen anderes Quadrantenpaar Q_2 geerdet oder auf ein bestimmtes Potential gebracht werden konnte. Dazu diente der Widerstand R_2 von 5000 Ohm mit Laufstöpsel, der Umschalter U_1, der Akkumulator B_{IV} und das Voltmeter V_2. Diese Vorrichtung wurde seltener zur Kompensation des Elektrometerausschlages benutzt, hauptsächlich zur Empfindlichkeitsbestimmung von E. Die Nadel von E wurde von der Batterie B_{III} (100—240 Volt) durch den Widerstand W_2 (10^6 Ohm) aufgeladen. Gleichzeitig lag Q_1 durch den Schlüssel S_2 an dem einen Ende eines Bronsonwiderstandes BW. Das andere Ende von BW war geerdet oder konnte auf ein bestimmtes Potential gebracht werden. Hierzu diente ein sehr guter Wolfscher Widerstand R_1 von 110000 Ohm, der Umschalter U_2, die große Batterie B_{II} von 82 Volt und 145 Amperestunden Kapazität und der Schlüssel S_3.

Die „Spannungskugel" B der Ionisierungskammer C wurde von der Hochspannungs-Akkumulatorenbatterie B_1 aus durch den Amylalkoholwiderstand W_1 auf 1000—2000 Volt geladen. Durch diese Spannung wurde nahe Sättigungsstrom erreicht, so stieg der Strom bei Erhöhung des Potentials von 1000 auf 2000 Volt um nicht 3 Prozent. Ein Braunsches Elektrometer V_1 diente zur Kontrolle der Spannung. Durch S_1 konnte Q_1 geerdet werden.

Das an BW angelegte Potential wurde so abgeglichen, daß der durch C fließende Strom kompensiert wurde, Q_1 also nahe das Potential Null hatte. Das Elektrometer E zeigte dann nur die Schwankungen des Ionisationsstromes an. Um den Gesamtstrom zu messen, wurde durch S_2 der Bronsonwiderstand abgeschaltet und Q_1 mit einem Elliotschen Glimmerkondensator (meistens 0,2 Mikrofarad) verbunden. Der Strom ergab sich durch die Zeit, die der Kondensator gebrauchte, um sich um ein bestimmtes Potential aufzuladen.

Dicke Bleischirme $PbPb$ dienten dazu, die Meßanordnung vor etwa aus K noch austretenden γ-Strahlen zu schützen. Alle in Betracht kommenden Leitungen waren durch geerdete Schutzröhren geführt.

Über die Empfindlichkeit der Methode mögen folgende Zahlen orientieren. Der Bronsonwiderstand hatte, am 21. Mai 1910 gemessen, einen Widerstand von ungefähr $8 \cdot 10^{10}$ Ohm (bei etwa 0,8 Volt angelegter Spannung). Bei einem Gesamtstrome von $7{,}5 \cdot 10^{-11}$ Ampere, wie er etwa bei Blende I auftrat, entsprach also, bei einer Elektrometerempfindlichkeit von 3150 Skalenteilen pro Volt, 1 Skalenteil Elektrometerausschlag einer Stromschwankung von 0,005 Prozent.

§ 7. Trotzdem A aus einer 0,8 cm dicken Bleikugel bestand,

gingen noch γ-Strahlen durch A hindurch und machten die Luft zwischen A und K leitend. War dann K mit Erde verbunden, so hatte man zu BW noch einen Nebenschluß, der aber natürlich seine Größe auch mit der verwandten Blendenöffnung änderte. Hierdurch änderte sich dann auch die Empfindlichkeit der Methode zur Messung der Schwankungen, die proportional dem zwischen Q_1 und Q_2 liegenden Widerstande ist. Legte man an K dasselbe Potential an wie an BW, wie es die Figur zeigt, so blieb die Empfindlichkeit doch nicht konstant. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurde das folgende Verfahren benutzt, das auch gleichzeitig davon freimachte, daß der Bronsonwiderstand nicht mehr exakt dem Ohmschen Gesetze folgte[1]). Q_1 wurde noch mit der Elektrode L einer zweiten Ionisierungskammer ZC verbunden. Die andere Elektrode M wurde über den Amylalkoholwiderstand W_3 durch Batterie B_V auf 1250 Volt geladen. Ionisiert wurde durch ein in konstanter Stellung gehaltenes Poloniumpräparat Po; durch einen Schieber T konnte die mit Drahtnetz bedeckte Öffnung der Kammer geschlossen und so die α-Strahlung von Po abgeschnitten werden. Durch diese Schaltung war es möglich, bei jeder beliebigen Blendenanordnung einen konstanten Zusatzstrom Δi in ZC zu erzeugen.

Die den Δi entsprechenden Elektrometerausschläge waren dann ein Maß für die Stromempfindlichkeit der Anordnung, und man konnte leicht die gemessenen absoluten Beträge der Schwankungen ε bei verschiedenen Blenden auf gleiche Empfindlichkeit umrechnen.

§ 8. Der Einfachheit halber wurden die Messungen so angeordnet, daß man einen möglichst exakten relativen Vergleich der Schwankungen bei verschiedenen Blendenöffnungen ziehen konnte. Dazu diente folgende Überlegung.

Setzt man eine anisotrope Struktur der γ-Strahlen voraus, so ist der Sättigungsstrom i, wenn C die von jedem Energiebetrage, der von einem Elementarprozesse herrührt, in der Ionisierungskammer gebildete Anzahl Ionenpaare bedeutet (seien es direkt im Gase gebildete Ionen oder auf dem Umweg durch die an den Elektroden erzeugten Sekundärstrahlen)

$$i = CZ'e.$$

Dabei bedeutet e das elektrische Elementarquantum und Z' die sich

1) Es war nämlich nicht möglich, einen Bronsonwiderstand herzustellen, der bei genügender Größe (wegen der Empfindlichkeit der Methode) für die in Betracht kommenden Stromstärken genau dem Ohmschen Gesetze folgte.

pro Zeiteinheit in dem Kondensator bemerkbar machende Anzahl Elementarprozesse. Es ist dann die prozentische Schwankung:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{\sqrt{Z'}}$$

oder die beobachtete Stromschwankung ε ihrem absoluten Betrage nach:

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} i = Ce\sqrt{Z'}.$$

Für zwei verschiedene Blenden I und II, also zwei verschiedene Raumwinkel, ergibt sich daher:

$$\frac{\varepsilon_{I}}{\varepsilon_{II}} = \frac{Ce\sqrt{Z'_1}}{Ce\sqrt{Z'_2}} = \sqrt{\frac{i_{I}}{i_{II}}},$$

d. h. bei **anisotroper** Struktur müssen sich die absoluten Beträge der Schwankungen verhalten wie die **Wurzeln** aus den Sättigungsstromstärken.

Setzen wir dagegen isotrope Struktur als richtig voraus, so ergibt sich folgendes. Bezeichnet man mit K die durch einen γ-Impuls im Kondensator überhaupt erzeugte Anzahl Ionenpaare (sowohl direkt im Gase als auch durch Sekundärstrahlen gebildete Ionenpaare), so ist der Sättigungsstrom in diesem Falle gegeben als

$$i = KZe,$$

wo jetzt Z die pro Zeiteinheit überhaupt stattfindende Anzahl der Elementarprozesse bedeutet. Der absolute Betrag der Stromschwankung wird daher:

$$\varepsilon = \frac{KZe}{\sqrt{Z}} = Ke\sqrt{Z}.$$

Nun ändert sich natürlich K mit dem Raumwinkel, unter dem die γ-Impulse in den Kondensator eintreten. Bei zwei verschiedenen Blendenöffnungen hat man daher:

$$\frac{\varepsilon_{I}}{\varepsilon_{II}} = \frac{K_{I} e\sqrt{Z}}{K_{II} e\sqrt{Z}} = \frac{K_{I}}{K_{II}} = \frac{i_{I}}{i_{II}},$$

d. h. bei **isotroper** Struktur sollten sich die absoluten Beträge der Schwankungen **direkt** wie die Stromstärken verhalten.

§ 9. Die Ausführung der Messung geschah in folgender Weise. Nachdem für Blende I der Gesamtstrom durch die Aufladezeit der Kapazität F (meistens 0,2 Mikrofarad) auf ein bestimmtes Potential gemesssen war, wurde zur Berechnung[1]) von ε 100 mal die Stellung der Elektrometernadel in Zeitintervallen von 5″ abgelesen. Darauf wurde durch Wegziehen des Schiebers T der Zusatzstrom zugeschaltet

1) Über die Berechnung von ε vgl. meinen Bericht a. a. O.

und nun 60 Beobachtungen derselben Art angestellt. Darauf wurden wieder 100 Ablesungen ohne Zusatzstrom gemacht. Das Gesamtmittel der Elektrometerablesungen aus Reihe I und Reihe III weniger dem Mittel aus Reihe II ergibt dann den Zusatzstrom Δi_{I}, gemessen in Skalenteilen Elektrometerausschlag. Darauf wurde Blende I gegen eine andere Blende ausgetauscht und eine ganz analoge Meßreihe ausgeführt.

Aus den ε-Werten vor und nach Messung des Zusatzstromes wurde das Mittel genommen. Ist

ε_{I} die Schwankung bei Blende I, $\varepsilon_{\mathrm{II}}$ die Schwankung bei Blende II,
Δi_{I} der Zusatzstrom „ „ I, Δi_{II} der Zusatzstrom „ „ II,
i_{I} der Gesamtstrom „ „ I, i_{II} der Gesamtstrom „ „ II,

so ist die Schwankung $\varepsilon'_{\mathrm{I}}$ bei Blende I umgerechnet auf dieselbe Empfindlichkeit der Messung wie bei Blende II:

$$\varepsilon'_{\mathrm{I}} = \varepsilon_{\mathrm{I}} \cdot \frac{\Delta i_{\mathrm{II}}}{\Delta i_{\mathrm{I}}}.$$

Es fragt sich nun, ob:

$\frac{\varepsilon'_{\mathrm{I}}}{\varepsilon_{\mathrm{II}}} = \sqrt{\frac{i_{\mathrm{I}}}{i_{\mathrm{II}}}}$ ist (anisotrope Struktur) oder ob $\frac{\varepsilon'_{\mathrm{I}}}{\varepsilon_{\mathrm{II}}} = \frac{i_{\mathrm{I}}}{i_{\mathrm{II}}}$ ist (isotrope Struktur).

§ 10. In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind die Resultate bei verschiedenen Blenden eingetragen. Die Bezeichnungen der einzelnen Rubriken sind nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich, die ε sind ausgedrückt in Teilen der Elektrometerskala, *EE* bedeutet die Elektrometerempfindlichkeit: Skalenteile pro Volt. Die Zahlen in den

Tabelle 1. Blende I und II.

Datum	$\varepsilon'_{\mathrm{I}}$	$\varepsilon_{\mathrm{II}}$	$\frac{\varepsilon'_{\mathrm{I}}}{\varepsilon_{\mathrm{II}}}$	$\frac{i_{\mathrm{I}}}{i_{\mathrm{II}}}$	$\sqrt{\frac{i_{\mathrm{I}}}{i_{\mathrm{II}}}}$	$\frac{\Delta i_{\mathrm{I}}}{\Delta i_{\mathrm{II}}}$	*EE*	i_{I}	i_{II}
15. 3. 1910	16,5	16,0	1,03	1,36	1,17	1,13	3920	0,0206	0,0151
16. 3.	10,6	11,3	0,94	1,45	1,20	1,20	2614	0,0146	0,0101
17. 3.	12,3	9,6	1,28	1,42	1,20	1,13	2594	0,0139	0,0098
21. 3.	13,4	15,2	0,88	1,40	1,18	1,11	3133	0,0171	0,0122
22. 3.	12,4	11,9	1,04	1,43	1,20	1,08	3109	0,0171	0,0120
23. 3.	11,7	14,5	0,81	1,39	1,18	1,18	3128	0,0171	0,0123
28. 3.	12,8	12,0	1,07	1,40	1,18	1,15	3109	0,0168	0,0120
30. 3.	12,5	12,5	1,00	1,45	1,20	1,10	3089	0,0168	0,0116
Mittel	—	—	1,01	1,41	1,19	—	—	—	—

Tabelle 2. Blende I und III.

Datum	$\varepsilon'_{\mathrm{I}}$	$\varepsilon_{\mathrm{III}}$	$\frac{\varepsilon'_{\mathrm{I}}}{\varepsilon_{\mathrm{III}}}$	$\frac{i_{\mathrm{I}}}{i_{\mathrm{III}}}$	$\sqrt{\frac{i_{\mathrm{I}}}{i_{\mathrm{III}}}}$	$\frac{\Delta i_{\mathrm{I}}}{\Delta i_{\mathrm{III}}}$	EE	i_{I}	i_{III}
23. 3. 1910	14,3	12,0	1,19	1,50	1,23	1,14	3109	0,0171	0,0114
24. 3.	15,4	11,5	1,34	1,50	1,23	1,11	3109	0,0170	0,0113
25. 3.	13,3	10,6	1,25	1,51	1,23	1,14	3114	0,0169	0,0112
28. 3.	11,9	9,0	1,32	1,54	1,24	1,10	3133	0,0169	0,0110
29. 3.	14,6	10,6	1,38	1,48	1,22	1,15	3114	0,0163	0,0110
30. 3.	12,6	10,5	1,20	1,49	1,22	1,00	3094	0,0164	0,0110
Mittel	—	—	1,28	1,50	1,23	—	—	—	—

Kolumnen für die Gesamtströme sind die reziproken Werte der Aufladezeit in Sekunden, sie sind nur proportional den Strömen [1]).

Wie man sieht, stimmen die Werte für das Verhältnis der Schwankungen nahe überein mit der Wurzel aus dem Verhältnis der Gesamtströme, was für die anisotrope Struktur spricht. Allerdings sind ja die Messungen mit erheblichen Fehlern verknüpft. Die einzelnen ε-Werte sind immer aus 200 Beobachtungen berechnet und haben eine Genauigkeit von etwa 15 bis 20 Prozent. Die Mittelwerte sind natürlich bedeutend genauer. Der Mittelwert von Tabelle I, zu dem über 4000 Beobachtungen verwandt sind, mag auf etwa 10 Prozent genau sein.

§ 11. Wie Beobachtungen mit noch kleineren Blenden zeigten, schirmten die Blenden nicht vollkommen ab, sondern es gingen auch noch γ-Strahlen durch ihre Wandungen hindurch. Um dieses zu vermeiden, wurde folgende Anordnung getroffen. Die „Elektrometerkugel" wurde in der Mitte durchgeschnitten, so daß zwei Quadranten entstanden. Die einzelnen Teile wurden gut gegeneinander mit Bernstein isoliert. Bei konstantem Einsatze einer Blende wurde dann die Schwankung gemessen, wenn 1. beide Quadranten mit dem Elektrometer verbunden waren: ε_G, 2. wenn es nur der eine Quadrant war: ε_H. Man konnte so den Raumwinkel, in den die γ-Strahlen in den wirksamen Teil des Kondensators eintraten, verändern. Eine Bestimmung mit dem Harmsschen Kondensator zeigte, daß durch Ab- oder Zuschalten des einen Quadranten die gesamte Kapazität der Anordnung nicht merklich verändert wurde. Ebenso, wie in § 9 beschrieben,

1) Nur solche Werte von i sind ohne weiteres miteinander vergleichbar, die bei derselben Elektrometerempfindlichkeit gemessen wurden.

wurden auch hier die Zusatzströme Δi_G und Δi_H gemessen. Unter ε'_G ist verstanden:

$$\varepsilon'_G = \varepsilon_G \cdot \frac{\Delta i_H}{\Delta i_G}.$$

Tabelle 3 enthält die Resultate.

Tabelle 3. Geteilte Elektrometerkugel.

Datum	ε'_G	ε_H	$\frac{\varepsilon'_G}{\varepsilon_H}$	$\frac{i_G}{i_H}$	$\sqrt{\frac{i_G}{i_H}}$	$\frac{\Delta i_G}{\Delta i_H}$	EE	i_G	i_H	Blende
6. 4. 1910	11,5	8,8	1,31	1,92	1,39	1,17	3094	0,0167	0,00868	Nr. I
7. 4.	13,0	8,1	1,60	1,93	1,39	1,15	3099	0,0174	0,00903	„
8. 4.	14,0	8,8	1,59	1,89	1,38	1,21	3104	0,0174	0,00920	„
8. 4.	16,4	9,7	1,69	1,89	1,38	1,18	3104	„	„	„
8. 4.	15,2	10,5	1,45	1,89	1,38	1,18	3104	„	„	„
10. 4.	10.6	8,0	1,33	1,82	1,35	1,27	3985	0,0224	0,0123	„
10. 4.	15,6[1]	13,5	1,36	1,82	1,35	1,30	3985	„	„	„
7. 4.	11,4	9,4	1,21	1,91	1,38	1,14	3094	0,0126	0,00660	Nr. II
Mittel	—	—	1,44	1,88	1,38	—	—	—	—	—

Das Gesamtmittel von $\frac{\varepsilon'_G}{\varepsilon_H}$ stimmt wiederum recht gut mit $\sqrt{\frac{i_G}{i_H}}$ überein, wie es bei anisotroper Struktur sein sollte.

§ 12. Auch nach einer Differentialmethode wurden dieselben Messungen ausgeführt. Es wurde zu diesem Zwecke auch die „Spannungskugel" geteilt, der eine Quadrant in der Höhe verschiebbar angebracht und Spannungskugel und Elektrometerkugel so einander gegenübergestellt, daß ihre Teilungsschnitte einander parallel waren. Die eine Hälfte der Spannungskugel wurde auf + 1000 Volt, die andere auf — 1000 Volt geladen, und der justierbare Teil der Kugel so eingestellt, daß der Gesamtstrom nahe Null war. Es wurden dann nach demselben Schema wie früher die Schwankungen gemessen, einmal, wenn nur die eine Hälfte der Elektrometerkugel mit dem Elektrometer verbunden war: ε_H, dann, wenn beide Hälften es waren: ε_G. Wie leicht zu ersehen, sollte bei isotroper Struktur $\varepsilon_G = 0$ sein, bei anisotroper aber sollte, da die Ionisationen in den verschiedenen Teilen des Kondensators voneinander unabhängige Ereignisse sind:

1) Bei diesem Versuche wurden die Ablesungen nicht von 5″ zu 5″ gemacht, sondern die Umkehrpunkte der Elektrometernadel beobachtet.

$$\varepsilon_G = \sqrt{2} \cdot \varepsilon'_H \text{ oder } \frac{\varepsilon_G}{\varepsilon'_H} = \sqrt{2} = 1{,}41 \text{ sein}^{1)}.$$

In Tabelle 4 sind die Werte zusammengestellt. Da das elektrische Feld im Kondensator C bei diesen Differentialversuchen eine andere, weniger günstige Form hatte als in den Versuchen von § 10 und § 11, sind die Werte für ε kleiner. In der Tabelle ist ε in Zehntelskalenteilen ausgedrückt.

Tabelle 4. Differentialmethode.

Datum	ε'_H	ε_G	$\frac{\Delta i_H}{\Delta i_G}$	$\frac{\varepsilon_G}{\varepsilon'_H}$	EE
12. 4. 1910	29	42	2,36	1,45	3969
12. 4.	30	54	2,39	1,80	3949
13. 4.	20	23	2,23	1,15	3113
13. 4.	20	28	2,41	1,40	3098
14. 4.	19	26	2,52	1,37	4054
14. 4.	26	41	2,45	1,58	4004
15. 4.	24	29	2,66	1,21	3949
15. 4.	26	49	2,74	1,88	3979
16. 4.	19	26	2,53	1,37	3969
16. 4.	26	51	2,61	1,96	3934
18. 4.	23	31	2,29	1,35	3939
Mittel	—	—	—	1,50	—

Wie man sieht, stimmt der Mittelwert $\frac{\varepsilon_G}{\varepsilon'_H} = 1{,}50$ sehr gut überein mit dem aus der anisotropen Struktur folgenden Wert 1,41. Um es nochmals hervorzuheben: bei Isotropie sollte dieser Mittelwert Null sein. Zur Beurteilung der Genauigkeit mag angegeben werden, daß der Tabelle 4 über 5700 Beobachtungen zugrunde liegen.

§ 13. Man könnte nun den Einwurf erheben, daß die beobachteten Schwankungen überhaupt nicht den γ-Strahlen, sondern Schwankungen in den Werten der Ionisierungskonstanten C bzw. K zuzuschreiben sind[2]). D. h. mit anderen Worten, die Schwankungen

1) Vgl. K. W. F. Kohlrausch, Sitzungsber. der Wiener Akad. **115**, Abt. IIa, 673, 1906. Unter ε'_H ist verstanden: $\varepsilon'_H = \varepsilon_H \cdot \frac{\Delta i_G}{\Delta i_H}$.

2) Die Schwankungen des Bronsonwiderstandes kommen deswegen nicht in Betracht, weil der durch ihn fließende Strom nur ein kleiner Bruchteil seines Sättigungsstromes ist.

könnten herrühren 1. von Schwankungen in der Ionisation des Gases, als eines atomistisch konstituierten Mediums[1]), 2. könnten aber auch die Schwankungen hervorgerufen sein durch die korpuskular konstituierte Sekundärstrahlung im Kondensator. Um diesen Einwurf zu entkräften, dienten folgende Kontrollversuche. Es wurden bei konstantem Öffnungswinkel der Blende I die Schwankungen gemessen, 1. wenn in die Elektrometerkugel eine eng anliegende Aluminiumhalbkugel von 0,25 mm Dicke eingesetzt war und der Gasinhalt aus Luft bestand: ε_E, 2. wenn die Aluminiumkugel entfernt und der ganze Kondensator mit CO_2 gefüllt wurde: ε_M. Im ersten Falle hat man dem zweiten Falle gegenüber sowohl verminderte Sekundärstrahlung als auch geringere Ionisation des Gases. Es gelang auf diese Weise, die Ströme $i_M : i_E$ im Verhältnis von etwa 1,9 zu verändern. Ein Versuch mit Einsatz der Al-Kugel, aber in beiden Fällen Luft, ergab $\frac{i_M}{i_E} = 1{,}26$. Ist das in § 10 bis § 12 angegebene Resultat richtig, so sollte man folgendes erwarten. Das Verhältnis der Schwankungen müßte, da die in dem Kondensator pro Zeiteinheit sich bemerkbar machende Anzahl Elementarprozesse dieselbe bleibt, gleich dem Verhältnis der Gesamtströme sein, denn es gilt jetzt:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{C_1\, e \sqrt{Z}}{C_2\, e \sqrt{Z}} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{i_1}{i_2}.$$

Tabelle 5 gibt die Resultate. Die Bezeichnungen der einzelnen Rubriken sind ohne weiteres verständlich. Nur Kolumne 11 bedarf der Erläuterung. Es ist

$$\frac{\varepsilon'_M}{\varepsilon_E} \text{ red.} = \frac{\varepsilon'_M}{\varepsilon_E} \left(1{,}91 \cdot \frac{i_E}{i_M}\right).$$

Also $\frac{\varepsilon'_M}{\varepsilon_E}$ ist in Kolumne 11 umgerechnet auf ein Verhältnis $\frac{i_M}{i_E} = 1{,}91$.

Der Mittelwert von $\frac{\varepsilon'_M}{\varepsilon_E}$ red. $= 1{,}92$ stimmt sehr gut mit dem theoretischen Werte 1,91 überein. Die etwa durch die Gasionisation oder die Sekundärstrahlung auftretenden Schwankungen sind daher klein gegenüber den Schwankungen der γ-Strahlen.

Die Kontrollmessungen der Tabelle 5 sprechen auch deshalb sehr

1) Etwa ähnliche Schwankungen, wie ich sie kürzlich bei der Stoßionisation beschrieben habe. Vgl. E. Meyer, Phys. Zeitschr. **11**, 215, 1910.

Tabelle 5.

Kontrollversuche.

Datum	ε'_M	ε_E	$\frac{\varepsilon'_M}{\varepsilon_E}$	$\frac{i_M}{i_E}$	$\sqrt{\frac{i_M}{i_E}}$	$\frac{\Delta i_M}{\Delta i_E}$	E_E	i_M	i_E	$\frac{\varepsilon'_M}{\varepsilon_E}$ red.	Bemerkungen
19. 4. 1910	13,5	10,1	1,34	1,29	1,14	1,22	3999	0,0207	0,0161	1,98	in beiden Fällen Luft
22. 4.	16,9	9,5	1,78	1,91	1,38	1,41	3909	0,0303	0,0159	1,78	Luft — CO_2
23. 4.	18,7	8,5	2,20	1,91	1,38	1,22	3869	0,0298	0,0156	2,20	„ — „
24. 4.	17,4	9,2	1,89	1,84	1,36	1,38	3884	0,0290	0,0158	1,96	„ — „
25. 4.	20,9	12,5	1,67	1,85	1,36	1,29	3884	0,0298	0,0161	1,72	„ — „
26. 4.	14,2	10,9	1,23	1,24	1,11	1,17	3860	0,0195	0,0157	1,89	in beiden Fällen Luft
Mittel	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,92	

gewichtig für die Richtigkeit des gefundenen Resultates, weil die Größe der Fehlerquellen dieselbe ist wie bei den früheren Messungen; zum Vergleiche mit den früheren Versuchen sind in Tabelle 5 noch die Werte für $\sqrt{\frac{i_M}{i_E}}$ angegeben.

§ 14. Zusammenfassung. Es liegt in der Natur der Schwankungsmessungen begründet, daß das Resultat bei der verhältnismäßig geringen Anzahl Beobachtungen (im ganzen wurden etwa 30000 Ablesungen gemacht) noch mit großen Fehlern (etwa 10 Prozent) behaftet ist. Trotzdem[1]) glaube ich den Schluß ziehen zu müssen, daß man es bei der γ-Strahlung des Radiums mit einer stark anisotropen Struktur (wie sie in § 4 definiert ist) zu tun hat. Da das Gesetz $\frac{\varepsilon_{\mathrm{I}}}{\varepsilon_{\mathrm{II}}} = \sqrt{\frac{i_{\mathrm{I}}}{i_{\mathrm{II}}}}$ nahe befolgt wird, so ergibt sich weiter, daß bei einem Elementarprozesse der γ-Strahlaussendung die Ausdehnung des mit Energie gefüllten Volumens, senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Energie, klein sein muß gegenüber den Abmessungen des Kondensators C.

Es wäre möglich, daß das angegebene Resultat nur Gültigkeit für den Fall hat, wenn die Entfernung zwischen Strahlungsquelle und Kondensator klein ist. Sobald mir wieder ein Radiumpräparat zur Verfügung stehen sollte, habe ich darauf bezügliche Untersuchungen geplant.

Hr. Geheimrat Prof. Dr. H. Rubens hatte die große Liebenswürdigkeit, mir das in den beschriebenen Versuchen verwandte starke Radiumpräparat zu leihen. Hierdurch wurde es mir ermöglicht, die Untersuchung auszuführen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Rubens für seine Güte meinen besten Dank auszusprechen.

1) Es sind bedeutend mehr Versuche, als hier der Kürze halber angegeben sind, angestellt worden. Diese sollen an anderer Stelle mit weiteren Details veröffentlicht werden.

Aachen, Physik. Institut der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 8. Juli 1910.)

Berichte.

Über die Erscheinungen des radioaktiven Rückstoßes.

Zusammenfassender Bericht.

Von **Otto Hahn.**

Literaturverzeichnis.

1. E. Rutherford, Radioactivity. 2. Aufl. S. 405, 1907.
2. Sidney Ruß, The distribution in electric fields of the active deposits of Radium, Thorium and Actinium. Phil. Mag. **15**, 601—614, 1908.
3. — On the electrical charge of the active deposits of Actinium. Phil. Mag. **15**, 737—745, 1908.
4. Otto Hahn, Über eine neue Erscheinung bei der Aktivierung mit Aktinium. Phys. Zeitschr. **10**, 81, 1909.
5. S. Ruß u. W. Makower, The radiation of the active deposit from Radium through a vacuum. Nature **79**, 340, 1909.
6. O. Hahn u. L. Meitner, Eine neue Methode zur Herstellung radioaktiver Zerfallprodukte; Thorium *D* ein kurzlebiges Produkt des Thoriums. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**, 55, 1909.
7. S. Ruß u. W. Makower, Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums. Proc. Roy. Soc. **82** A, 205—224, 1909; Phys. Zeitschr. **10**, 361—372, 1909.
8. Sidney Ruß, Note sur le recul radioactif. Le Radium **7**, 93—96, 1910.
9. W. Makower u. S. Ruß, The recoil of Radium *C* from Radium B. Nature **82**, 177, 1909; Phil. Mag. **19**, 100—115, 1910.
10. O. Hahn u. L. Meitner, Nachweis der komplexen Natur von Radium *C*. Phys. Zeitschr. **10**, 697—703, 1909.
11. A. Debierne, Sur le depôt de la radioactivité induite du radium. Le Radium **6**, 97, 1909.
12. Louis Wertenstein, Sur le parcours des projections radioactives. C. R. **150**, 869—872, 1910.
13. J. Franck, Über die Ionenbeweglichkeit der radioaktiven Restatome. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **11**, 397—405, 1909.
14. J. Salpeter, Über eine Methode zur Bestimmung der Ionenkonstanten des *Ra A*. Bulletin de l'Acad. d. Sciences de Cracovie p. 23—37, 1910.
15. H. W. Schmidt, Über die Aktivierung der zentralen Elektrode eines zylindrischen Gefäßes in Radiumemanation. Phys. Zeitschr. **9**, 184—187, 1908.
16. J. C. Mc. Lennan, Das Rückstoßphänomen und das Endprodukt des Radiums. Le Radium 6, 245—246, 1909; Nature **80**, 490—491, 1909.

Inhaltsübersicht:

Der Zerfall der zahlreichen radioaktiven Umwandlungsprodukte erfolgt im allgemeinen unter Aussendung von α- oder von β-Teilchen. Die β-Teilchen sind negative Elektronen, deren scheinbare Masse rund $^1/_{1700}$ von der des Wasserstoffatoms beträgt. Ihre Geschwindigkeit schwankt etwa zwischen 30—99 Proz. von der des Lichts.

Die α-Strahlen sind mit 2 positiven Ladungen versehene Heliumatome, die die radioaktive Substanz ebenfalls mit sehr großer Geschwindigkeit verlassen. Die von α-Teilchen begleitete Umwandlung einer radioaktiven Substanz ist also immer die Spaltung eines chemischen Elementes in zwei andere, von denen das eine Helium vorstellt, während das andere sich in seinem Atomgewicht von der Ausgangssubstanz um 4 oder ein Multiplum von 4 unterscheidet.

Die Geschwindigkeit der das radioaktive Atom verlassenden Heliumteilchen liegt für die verschiedenen Produkte etwa zwischen $^1/_{12}$—$^1/_{30}$ Lichtgeschwindigkeit, woraus man erkennt, wie außerordentlich explosiv derartige Zerfallsprozesse verlaufen.

Für eine jede derartige Explosion gilt nun der Satz von der Erhaltung des Schwerpunktes, der besagt, daß der Schwerpunkt des Systems vor und nach der Explosion derselbe bleibt, da nur innere Kräfte wirksam sind. Wenn daher ein α-Strahl vom Atomgewicht vier mit rund $^1/_{15}$ Lichtgeschwindigkeit in der einen Richtung fortfliegt, so muß das Restatom mit seinem etwa 55 mal größeren Atomgewicht einen Stoß nach rückwärts bekommen, der ihm eine Anfangsgeschwindigkeit von $^1/_{15} \times {}^1/_{55} = {}^1/_{825}$ Lichtgeschwindigkeit erteilt. Liegt eine feste radioaktive Substanz vor, so werden die α-Strahlen die Substanz nach allen Richtungen verlassen. Ist die Schicht unendlich dünn, so wird rund die Hälfte der α-Strahlen nach außen fliegen, die Hälfte in die Unterlage eindringen und dort absorbiert werden. Die Hälfte der durch die Emission der α-Strahlen entstehenden Restatome wird also einen Stoß nach der Unterlage zu, die andere Hälfte einen nach außen erhalten. Im Falle der unendlich dünnen Schicht, etwa bei einem aktiven Niederschlag, wird die für gewöhnliche Verhältnisse noch immer enorme Geschwindigkeit von über $10^7 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ das Restatom befähigen, den

Molekularverband zu verlassen und in die umgebende Luft auszutreten. Hier wird es allerdings sehr schnell seine Geschwindigkeit einbüßen und dann entweder auf die Unterlage zurückkommen oder durch Diffusion sich entfernen. Im allgemeinen und unter atmosphärischem Druck wird man daher kaum derartige Restatome, die durch den Rückstoß der nach unten gerichteten α-Strahlen das Ausgangsmaterial verlassen, nachweisen können.

Unter geeigneten Bedingungen ist es aber leicht, die Rückstoßwirkungen zu erkennen und zu manchem Zweck nutzbar zu machen. Vor allem gelingt dies durch Verwendung eines elektrischen Feldes, in dem die Restatome eine Beschleunigung im Sinne positiver Ionen erhalten, oder durch Verwendung eines starken Vakuums, in dem die Restatome nur wenig aufgehalten werden und daher große Entfernungen zurücklegen können.

Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse für die Fälle, wo die Umwandlung eines Produktes nicht unter der Emission von α-, sondern von β-Strahlen erfolgt. Hier ist die Masse des einen fortfliegenden Bestandteiles, nämlich des Elektrons, so gering, daß dieses, selbst wenn es nahezu mit Lichtgeschwindigkeit das Atom verläßt, dem Rest doch nur einen unbedeutenden Stoß nach der entgegengesetzten Seite erteilt. Immerhin ist es aber auch für solche nur unter der Emission von β-Strahlen verlaufenden Zerfallsprozesse gelungen, geringe Rückstoßwirkungen nachzuweisen.

Die erste Erscheinung über die Rückstoßwirkung von α-Strahlen auf das Restatom, mit dem sie vorher verbunden waren, beobachtete Miß Brooks. Sie sammelte den aktiven Niederschlag des Radiums, also Radium A, Radium B und Radium C auf dem Boden eines zylindrischen Gefäßes und fand nach einiger Zeit, daß sich Radium B an den Wänden des Gefäßes abgesetzt hatte. Da die Verflüchtigungstemperatur von Radium B etwa 700^0 beträgt, so war diese Erscheinung auffallend. Immerhin könnte man eine spurenweise Verdampfung von Radium B auch bei gewöhnlicher Temperatur annehmen. Verwunderlich war dann aber, daß sich das Radium B nur dann absetzte, wenn Radium A anwesend war. Wartete man nämlich etwa 20 Minuten, bis sich auf dem Boden des Gefäßes kein Radium A mehr befand, so hörte das Auftreten von Radium B an den Gefäßwänden auf.

Rutherford[1]) hat diese Erscheinung dann in der 2. Auflage seines Lehrbuches folgendermaßen interpretiert: „Sobald ein Atom der Materie A aufhört, als solches zu existieren, schleudert es ein α-Teilchen fort. Dabei mag das Restatom, das den elementaren Bestandteil von

RaB bildet, so stark beschleunigt werden, daß es in die umgebende Gasmasse austritt und von hier durch Diffusion an die Gefäßwände gelangt."

Miß Brooks hatte bei ihren Versuchen auch die Wirkung eines elektrischen Feldes auf die Erscheinungen geprüft, aber einen Einfluß nicht beobachtet. Wir werden aber weiter unten sehen, daß man gerade durch ein elektrisches Feld die Rückstoßerscheinung ganz wesentlich verstärken kann.

Es vergingen mehrere Jahre, ehe wieder die Möglichkeit einer Rückstoßwirkung durch α-Strahlen Erwähnung fand.

Sidney Ruß[2]) untersuchte die Gesetzmäßigkeiten beim Sammeln der aktiven Niederschläge von Radium, Thorium, Aktinium aus den entsprechenden Emanationen und studierte besonders den Einfluß der Variation des Druckes und des elektrischen Feldes. Es war schon lange bekannt, daß der aktive Niederschlag sich im allgemeinen an negativen Elektroden sammelt, also augenscheinlich eine positive Ladung besitzt. Wurde nun der Druck in dem Sammelgefäß erniedrigt, so waren die an dem negativen Pol auftretenden Mengen des aktiven Niederschlages wesentlich verringert, so daß bei starkem Evakuieren die Unterschiede für die negative und positive Elektrode nur noch klein waren.

Ruß erklärte dies, in Übereinstimmung mit Rutherford, dahin, daß im Moment des Ausschleuderns eines α-Teilchens aus einem Emanationsatom der Rückstand, also das Teilchen aktiven Niederschlags, eine Geschwindigkeit in entgegengesetzter Richtung bekommt, die zwar im Vergleich zur Geschwindigkeit des α-Teilchens gering, aber im Vergleich mit der Geschwindigkeit eines gewöhnlichen Gasmolekels sehr groß ist.

„Es müsse daher eine gewisse Anzahl von Zusammenstößen in den Gasmolekülen stattfinden, bis die Geschwindigkeit des Restteilchens hinreichend herabgemindert sei, um dieses den elektrischen Kraftlinien folgen zu lassen."

In einer zweiten Arbeit[3]) von Ruß, die sich speziell mit dem aktiven Niederschlag von Aktinium beschäftigt, ist für ähnliche Erscheinungen bei der Druckverminderung dieselbe Erklärung gegeben.

Etwa zu derselben Zeit, in der die Versuche von Ruß publiziert wurden, begann Hahn[4]) eine Untersuchung über einen Gegenstand, der mit den erwähnten in gar keinem Zusammenhang stand, deren Resultate aber den Verfasser die Rückstoßerscheinungen unabhängig von obigen Autoren auffinden und genauer studieren ließen.

Es handelte sich um eine geringe Restaktivität, die verschiedene Forscher beobachtet hatten, wenn der schnell zerfallende aktive Niederschlag des Aktiniums verschwunden war. Diese Restaktivität hatte eine Periode von ungefähr 12 Tagen, doch war ihre Intensität auch nach langem Exponieren im Verhältnis zu dem Aktinium *A*, *B*, *C* derart schwach, daß es sich nicht um ein normales α-strahlendes Zerfallsprodukt des Aktiniums, etwa Aktinium *D*, handeln konnte.

Hahn wies nach, daß die Restaktivität von Aktinium *X* herrührte, das aus irgendeinem Grunde mit dem aktiven Niederschlag an die negative Elektrode gelangt war. Durch einen gewöhnlichen Verdampfungsprozeß konnte dies aber nicht stattgefunden haben, denn es zeigte sich, daß Aktinium *X* auch bei heller Rotglut nicht verdampfbar war. Außerdem wurde die Restaktivität nicht erhalten, wenn man als emanierende Substanz nicht Aktinium oder Radioaktinium, sondern Aktinium *X* selbst verwendete. Hahn kam dann zu dem Schlusse, daß das Aktinium *X* durch den Rückstoß, den es bei seiner Bildung aus Radioaktinium durch den fortfliegenden α-Strahl erhält, aus dem Molekularverband gelöst und dann im elektrischen Felde an den negativen Pol transportiert wird. Bewiesen wurde obige Erklärung noch dadurch, daß es für das Auftreten des Aktiniums *X* nur auf das vorliegende Radioaktinium ankam. Ein völlig frisches, aktinium-*X*-freies Radioaktinium gab in gleicher Zeit dieselbe Menge als ein mit Aktinium *X* im Gleichgewicht befindliches Produkt; die pro Zeiteinheit unter den gleichen Bedingungen erhältliche Menge nahm für ein und dasselbe Radioaktiniumpräparat mit der Periode von Radioaktinium ab.

Nachdem Hahn auf die Versuche von Miß Brooks und deren Interpretation durch Rutherford aufmerksam gemacht worden war, begannen O. Hahn und L. Meitner die Rückstoßerscheinungen auch beim Radium zu untersuchen. Wie schon erwähnt, hatte Miß Brooks einen Einfluß des Feldes auf die zu erhaltende Ausbeute an Radium *B* nicht beobachtet, während Hahn beim Aktinium *X* gefunden hatte, daß man dieses in erheblicher Ausbeute nur an negativen Elektroden erhielt.

Kurz nach der Mitteilung von Hahn wiesen auch Ruß und Makower[5]) die Erscheinungen des radioaktiven Rückstoßes eindeutig nach; und von da ab folgten noch eine ganze Reihe von Arbeiten, die sich mit dem Thema befaßten. Sie werden in der jetzt folgenden systematischen Übersicht über die bisher gemachten Beobachtungen eingehendere Erwähnung finden.

Rückstoß durch α-Strahlen.

Reindarstellung einzelner radioaktiver Zerfallsprodukte. Thorium D.

Radiumemanation. Da die Radiumemanation unter gewöhnlichen Bedingungen sich wie ein Gas verhält, so konnte man sie in dünnen Schichten bisher nur durch Kondensation mit flüssiger Luft herstellen. Es gelingt dies aber auch, wenn man den Rückstoß benutzt, den die aus dem Radiumatom unter Emission von α-Strahlen entstehende Radiumemanation erhält. Hahn und Meitner brachten etwa $^1/_{10}$ mgr Radiumbromid auf ein ebenes Blech und stellten gegenüber eine negativ geladene Platte. Durch den Rückstoß der α-Strahlen des Radiums, die auf die Unterlage fliegen, verläßt ein Teil der Emanation den Molekülverband und fliegt den Stromlinien folgend als positives Ion an die negative Elektrode. Die Emanation dringt etwas in die Oberfläche ein und bleibt darin stecken. Die Aktivität derartiger Bleche nahm nämlich mit der Periode der Radiumemanation ab. Diese bisher nicht veröffentlichten Versuche seien hier erwähnt, da es manchmal vielleicht von Vorteil ist, dünne Schichten von Radiumemanation zu untersuchen.

Radium A. Radium A entsteht beim Zerfall der Emanation und da dieser Zerfall von dem Aussenden von α-Strahlen begleitet ist, läßt es sich leicht durch Benutzung des Rückstoßes herstellen. Ruß und Makower[5]) erreichten dies, indem sie Radiumemanation auf dem Boden eines zylindrischen Gefäßes kondensierten. Das Gefäß wurde evakuiert und dem Boden gegenüber eine Metallplatte angebracht. Es zeigte sich, daß die untere Seite der Platte sehr viel stärker aktiv wurde als die obere, und zwar verhielt sich die Aktivität der der Emanation zugewendeten Seite der Platte zu der abgewendeten Seite unter geeigneten Umständen wie 50 : 1. Dieses beweist, daß der aktive Niederschlag keineswegs von der infolge des Dampfdruckes immer vorhandenen gasförmigen Emanation herrührt, sondern zum größten Teil direkt aus der festen Emanation stammen muß. Die Verfasser erklärten daher die Erscheinung aus dem Rückstoß, den beim Zerfall der Emanation das Radium A erfährt. Da die Geschwindigkeit der Rückstoßatome im Vakuum sehr viel langsamer zurückgeht als unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, so konnten die Radium-A-Atome ziemlich ungehindert an die der kondensierten Emanation gegenüberstehende Platte fliegen.

Radium B. Um Radium B zu erhalten, braucht man nicht von

der Emanation auszugehen, sondern kann direkt frischen aktiven Niederschlag des Radiums verwenden; denn Radium A zerfällt ja unter Aussendung von α-Strahlen. Hahn und Meitner[6]) brachten frischem aktiven Niederschlag des Radiums eine negativ geladene Metallplatte gegenüber und beobachteten schon nach wenigen Sekunden das Auftreten von Radium B an der vorher inaktiven Platte. Ruß und Makower[7]) machten ähnliche Beobachtungen; sie sammelten aber das Radium B nicht an einer negativen Elektrode, sondern verfuhren so, wie sie es mit der kondensierten Radiumemanation getan hatten. Sie brachten nämlich den frischen aktiven Niederschlag in ein hohes Vakuum und stellten ihm eine nicht geladene Metallplatte gegenüber.

Arbeitet man unter Atmosphärendruck, so sind die Ausbeuten an Radium B wie auch unter allen anderen durch Rückstoß zu sammelnden Restatomen sehr gering, wenn man nicht die Atome in einem elektrischen Feld beschleunigen läßt. Hahn und Meitner[6]) fanden so, daß man an einer negativen Elektrode etwa 100 mal mehr erhält, als wenn man eine ungeladene und fast 500 mal mehr, als wenn man eine positiv geladene Platte der Ausgangssubstanz entgegenstellt. In ganz geringer Entfernung wird sich dies natürlich ändern, nämlich dann, wenn man die Platte innerhalb der Reichweite der Rückstoßatome aufstellt. Da diese unter Atmosphärendruck aber nur sehr gering ist, so kam dieser Fall für die Versuche zur Herstellung der Produkte nicht in Betracht. Unter Verwendung hinreichend starker Felder kann man die Rückstoßwirkung mehrere Zentimeter weit mit Deutlichkeit verfolgen, doch sind genauere Beobachtungsreihen über diesen Gegenstand noch nicht ausgeführt. Während man also bei Atmosphärendruck zur Erzielung positiver Resultate immer ein elektrisches Feld anwenden muß, ist dies nach den Versuchen von Ruß und Makower[7]) im Vakuum nicht nötig. Die Beschleunigung durch das Feld braucht man ja dann nicht, da die Eigengeschwindigkeit der Restatome im stark luftverdünnten Raume nur langsam abnimmt.

Es ist leicht einzusehen, daß die Rückstoßmethode zur Herstellung von reinem Radium B sehr viel mehr Erfolg hat als andere etwa chemische Methoden zur Herstellung dieser Substanz. So kann man Radium B z. B. aus einer Lösung des aktiven Niederschlages mit Bariumsulfat niederreißen, bis man aber dieses Produkt abfiltriert und getrocknet hat, hat sich schon ein beträchtlicher Teil Radium C nachgebildet. Handelt es sich also etwa um das Aufnehmen von Anstiegskurven von Radium C aus Radium B, so wird man diese auf solche Weise nur schwer aufnehmen können. Nach der Rückstoßmethode erhält man aus

einem entsprechend starken Präparat schon nach wenigen Sekunden eine leicht meßbare Menge Radium *B*, die man dann sofort in untersuchungsfähigem Zustande vor sich hat.

Aktinium *C*. Aktinium *C* ist das letzte Zerfallsprodukt des Aktiniums. Es zerfällt unter Emission von β-Strahlen mit einer Periode von 5,1 Minute. Diese Substanz wurde seinerzeit von Hahn und Meitner hergestellt und genauer beschrieben. Nach der Methode des radioaktiven Rückstoßes läßt sich nun aus dem aktiven Niederschlag das Aktinium *C* mit größter Leichtigkeit und völlig rein herstellen. Aktinium *B* emittiert nämlich α-Strahlen und erteilt daher dem entstehenden Aktinium *C* die Geschwindigkeit, die es befähigt, den Molekülverband zu verlassen. Hahn und Meitner[6]) haben auf diese Weise das Aktinium *C* hergestellt und die früher beschriebenen Eigenschaften bestätigen können.

Thorium *D*. In der Reihe des Thoriums gelang es Hahn und Meitner[6]) nach der Rückstoßmethode ein neues Zerfallsprodukt aufzufinden, das sich bis dahin der Kenntnis entzogen hatte. Bringt man den aktiven Niederschlag des Thoriums einer negativ geladenen Platte gegenüber, so erhält man nach wenigen Minuten in reichlicher Ausbeute eine β-strahlende Substanz, die beim Zerfallen von Thorium *C* entsteht. Die Periode der neuen Substanz wurde zu 3,1 Minute bestimmt und die Verfasser nannten sie, da sie das letzte Zerfallsprodukt der Thoriumreihe vorstellte, Thorium *D*. Das Thorium *D* emittiert die β-Strahlen, die man früher dem Thorium *C* zugeschrieben hat. In neuerer Zeit ist die Existenz von Thorium *D* von v. Lerch*) bestätigt worden. v. Lerch findet als Periode den Wert 3,05 Minuten der mit dem oben erwähnten Wert 3,1 Minute in guter Übereinstimmung steht.

Andere Produkte. Die aktiven Niederschläge von Radium, Thorium und Aktinium eignen sich naturgemäß am besten zum Studium der Rückstoßerscheinungen, da man sie leicht in unendlich dünner Schicht erhalten kann; und aus dünnen Schichten können natürlich die Restatome leichter austreten als aus dickeren. Die Ausbeuten, die man von Thorium *D* und Aktinium *C* erhält, betragen etwa 75 Proz. der theoretischen Menge, wobei natürlich zu berücksichtigen ist, daß theoretisch nur die Hälfte der entstehenden Zerfallsprodukte nach außen kommen kann, denn nutzbar gemacht wird ja nur der Rückstoß, der von solchen α-Strahlen herrührt, die nicht nach außen, sondern in die

*) F. v. Lerch und E. v. Wartburg, Wien. Anz. 1909, 451—452.

Unterlage hineinfliegen. Alle α-Strahlen, die nach außen fliegen, erteilen dagegen den Restatomen einen Rückstoß in die Unterlage hinein; solche Atome kann man natürlich nicht sammeln. Bei gewöhnlichem Luftdruck spielt die Form der Elektrode keine nennenswerte Rolle, so daß man ungefähr die gleichen Aktivitäten für scheibenförmige und drahtförmige Elektroden erhält, weil die Restatome den Kraftlinien folgen. Im Vakuum dagegen fliegen die Teilchen nach allen Richtungen, daher sich hier weit mehr auf einer scheibenförmigen Elektrode als auf einer drahtförmigen ansammelt. Verwendet man andere Substanzen, die nicht in unendlich dünner Schicht vorliegen, so sind die Ausbeuten an Restatomen sehr viel geringer, immerhin aber in den meisten Fällen deutlich nachweisbar. So wurde ja schon in der Einleitung die Bildung von Aktinium X aus Radioaktinium eingehend beschrieben. Ebenso läßt sich Thorium X durch Rückstoß aus Radiothorium herstellen, wenn die letztere Substanz in nicht allzu dicker Schicht vorliegt. Hahn und Meitner haben aus einem starken Radiothorpräparat mehrere Wochen den aktiven Niederschlag an einem dünnen Draht gesammelt. Nach einem Monat mußte das durch Rückstoß entstehende Thorium X in seiner maximalen Menge vorhanden sein. Natürlich enthielt der Draht einen großen Überschuß an aktivem Niederschlag, immerhin rührte von der gesamten Aktivität über 2 Proz. von Thorium X her, was man nach dem Zerfall des aktiven Niederschlages leicht ermitteln konnte.

Von Interesse wäre es vielleicht, beim Uran nach Rückstoßerscheinungen zu suchen. Die α-Aktivität des Urans ist nach den Untersuchungen von Mc Coy und von Boltwood doppelt so stark als man unter der Annahme einer α-Strahlung erwarten müßte. Man hat daher mit der Möglichkeit gerechnet, daß das Uran aus zwei α-strahlenden Substanzen bestehe, deren chemische Eigenschaften derart ähnlich wären, daß ihre Trennung vorläufig nicht gelungen ist. In solchen Fällen könnte man erwarten, daß das zweite Produkt des Urans durch den unter Emission von α-Strahlen erfolgenden Zerfall des Urans selbst sich als Restatom an einer negativen Platte nachweisen lassen sollte. Einige Vorversuche in dieser Richtung, die von Hahn und Meitner ausgeführt wurden, gaben aber keine Andeutung von einem derartigen Produkt. In neuerer Zeit sind indes auf anderem Wege Anzeichen für ein α-strahlendes Zwischenprodukt zwischen dem Uran und dem Ionium aufgefunden worden*).

*) J. Danne, C. R. **148**, 337, 1909; F. Soddy, Phil. Mag. **18**, 846, 1909; Nature **79**, 367, 1909.

Betrachtet man die starke Wirkung, die man durch den Rückstoß durch α-Strahlen erhält, so ergibt sich, daß man unter Umständen auch auf die zurückbleibende Substanz einen Einfluß der Rückstoßerscheinung konstatieren kann. Wenn nämlich z. B. der aktive Niederschlag des Aktiniums durch Gegenüberstellen einer negativ geladenen Platte beständig Aktinium C verliert, so ergibt sich daraus, daß man diesen Verlust an Aktinium C auch in der Abklingungskurve des aktiven Niederschlages wird nachweisen können. Der aktive Niederschlag nimmt, auch wenn er schon lange im Gleichgewicht war, anfangs nicht nach dem Exponentialgesetz ab, sondern etwas zu langsam, entsprechend der Nachbildung des durch Rückstoß verloren gegangenen Aktiniums C.

Auch andere Beobachtungen erklären sich durch diese Wirkung. Exponiert man einen Draht kurze Zeit etwa der Radiumemanation oder auch dem Aktinium oder Thorium, so erhält man nicht die durch die Umwandlungstheorie verlangte Menge der Zerfallsprodukte, sondern einzelne Produkte im Überschuß. Sidney Ruß[8]) hat in jüngster Zeit Versuche angestellt über diesen Gegenstand und zwar ging er von kondensierter Radiumemanation aus. Er stellte der Emanation gegenüber eine Platte, exponierte verschieden lange Zeiten und prüfte die Abklingung der durch Rückstoß erhaltenen aktiven Substanz. Es zeigte sich, daß die Abklingungskurve langsamer verlief, als man aus den Zerfallskonstanten und der Zeitdauer der Exposition hätte erwarten sollen, wenn aus der Emanation nur das Radium A als erstes Zerfallsprodukt an die Platte gelangt wäre. Tatsächlich fliegt gleichzeitig durch Rückstoß auch Radium B fort und es wird sich deshalb dieser Überschuß von Radium B in der Abklingungskurve bemerkbar machen, in meßbarer Quantität wird diese Erscheinung natürlich nur durch α-Rückstoß auftreten, da die Wirkungen des β-Rückstoßes, wie wir sehen werden, nur äußerst minimal sind. Daher geben denn auch die Abklingungskurven von Sidney Ruß keine Anzeichen für ein direktes Hinfliegen von Radium C an die Platte.

Die hier beschriebenen Erscheinungen verdienen dadurch Interesse, daß sie unter Umständen auffallende Unregelmäßigkeiten von Abklingungskurven erklären können.

Rückstoß durch β-Strahlen.

Herstellung von Radium C und Nachweis von dessen komplexer Natur.

Während die kinetische Energie eines α-Teilchens wegen dessen materieller Natur sehr groß ist, so ist die Energie der β-Strahlen

trotz einer sehr großen Geschwindigkeit nur sehr gering. Die Masse eines β-Teilchens beträgt ja nur rund $^1/_{1700}$ von der eines Wasserstoffatoms, es wird daher bei dem Atomzerfall, bei dem ein β-Teilchen emittiert wird, das entstehende Restatom nur einen sehr geringen Rückstoß erhalten. Nimmt man die Geschwindigkeit eines β-Teilchens zu rund 80 Proz. der des Lichts an, so wird die Geschwindigkeit des Restatomes, da seine Masse rund 200 mal so groß ist als die des Wasserstoffatoms, etwa $1:80 \times 1:200 \times {}^1/_{1700}$ betragen. Diese Geschwindigkeit ist im Verhältnis zur Geschwindigkeit der durch α-Rückstoß entstehenden Produkte sehr gering, dennoch ist es gelungen, auch den durch β-Strahlen hervorgerufenen Rückstoß bei radioaktiven Prozessen deutlich nachzuweisen. So erhielten Hahn und Meitner[6]) aus einem starken Präparat des aktiven Niederschlages von Radium durch den Rückstoß beim Zerfallen von Radium *B* Radium *C* an der negativen Elektrode, allerdings in sehr geringer Menge. Wird ein radium-*A*-haltiges Präparat verwendet, so wird der Effekt des β-Rückstoßes durch das fortfliegende Radium *B* sehr leicht verdeckt; man muß deshalb mit dem Versuche warten, bis alles Radium *A*, das ja mit einer Periode von 3 Minuten zerfällt, verschwunden ist.

Auch Makower und Ruß[7]) haben bei ihren Versuchen im Vakuum deutlich wahrnehmbare Mengen von Radium *C* erhalten, doch sind die Bedingungen, unter denen man ein reines Produkt erhält, noch nicht völlig aufgeklärt. Makower und Ruß[9]) machten dann eine eingehende Untersuchung darüber, welches die besten Bedingungen für die Wirkung des β-Rückstoßes seien. In manchen Fällen erhielten die Verfasser neben dem Radium *C* auch Radium *B*, obgleich Radium *A* völlig verschwunden war. Da Radium *B* nicht merklich verdampft, so konnte es nur bei der Emission von Radium *C* mitgerissen worden sein. Nun berechneten aber die Verfasser, daß sich die Moleküle des aktiven Niederschlages, wenn sie gleichmäßig auf der Platte verteilt waren, nicht einmal in molekularer Schicht vorfinden konnten. Da dennoch die Versuche über die Herstellung von reinem Radium *C* häufig die Anwesenheit von Radium *B* ergeben hatten, so schlossen die Verfasser daraus, daß der aktive Niederschlag sich nicht gleichmäßig auf einer aktivierten Platte verteile, sondern daß er sich zu einzelnen Haufen anordnet, bei denen dann natürlich eine ganze Anzahl von Atomen übereinander lagern. Die Verfasser untersuchten auch die Abhängigkeit ihrer Ausbeuten an Radium *C* mit der Entfernung der Platte von der aktiven Substanz. So fanden sie, daß bei einem Druck von 0,04 mm die Hälfte der Radium-*C*-Atome in 2,5 cm Luft aufge-

halten wurde. Da die Energie der durch β-Rückstoß entstehenden Atome weniger als ein Millionstel von der Energie beträgt, die die α-Rückstoßatome besitzen, so war der verhältnismäßig große Durchdringungsbereich der Radium-C-Atome sehr überraschend, denn er betrug nahezu $^1/_{40}$ der Durchdringbarkeit etwa von Radium B.

Man kann sich die Wirkung des β-Rückstoßes etwa so vorstellen, daß man annimmt, daß nur solche Atome den Molekülverband verlassen können, die genau senkrecht zur Unterlage ihren Stoß erhalten. Alle in schräger Richtung ausgestoßenen Atome werden bei ihrem geringen Durchdringungsbereich in der aktiven Schicht stecken bleiben.

Nachweis der komplexen Natur von Radium C.

Nachdem die Wirkungen des β-Rückstoßes bei der Herstellung von Radium C mit Sicherheit nachgewiesen waren, versuchten Hahn und Meitner[10]) mit Hilfe der Rückstoßmethode die Frage nach der Natur von Radium C aufzuklären. Ihre Untersuchungen hatten für das Radium C eine komplexe β-Strahlung ergeben. Nach der Ansicht der Verfasser ließ dieser Befund auf eine komplexe Natur von Radium C schließen. Auch von anderer Seite (Meyer und v. Schweidler) waren Gründe für eine komplexe Natur von Radium C vorgebracht worden. Alle Versuche zur Trennung auf gewöhnlichem Wege waren aber fehlgeschlagen. Hahn und Meitner brachten den sehr starken aktiven Niederschlag des Radiums auf eine kreisrunde Platte; parallel zu dieser war möglichst nahe eine zweite ebenso große Platte angeordnet, die die Rückstoßatome sammeln sollte; die Versuche wurden immer erst begonnen, wenn alles Radium A zerfallen war, damit nicht der sehr viel stärker wirkende α-Rückstoß die Resultate überdeckte. Die Versuche wurden sowohl bei gewöhnlichem Luftdruck als im Vakuum ausgeführt. Ein Einfluß des elektrischen Feldes, wie er früher beim α-Rückstoß beobachtet worden war, zeigte sich nur in ganz untergeordnetem Maße. Wurde Radium B und C verwendet, so erhielt man an der gegenüberstehenden Platte eine Aktivität, die anfangs schnell, dann mit der Periode von Radium C abnahm. Dies ließ bereits auf ein Produkt schließen, das mit einer kürzeren Periode als das Radium C abfallen mußte. Schließlich wurden Versuche mit reinem Radium C ausgeführt. Es zeigte sich wenigstens in einigen Fällen, daß die gegenüberstehende Platte eine geringe Aktivität annahm, die nach wenigen Minuten verschwunden war. Eine Reihe von Beobachtungen machte den Schluß wahrscheinlich, daß man eine Substanz mit einer Periode von etwa 1—2 Minuten vor sich habe. Da

die Rückstoßwirkungen außerordentlich gering waren, so können sie nicht durch den Rückstoß von α-Strahlen erklärt werden, man muß daher annehmen, daß das mit 19 Minuten zerfallende Radium C nur β-Strahlen emittiert. Außerdem wurden Anzeichen dafür gefunden, daß, abgesehen von dem 1—2 Minutenkörper, eine Substanz von einigen Sekunden Zerfallsperiode im Radium C vorhanden ist, doch waren alle diese Wirkungen derartig minimal, daß man Abklingungskurven über irgendwie erhebliche Zeiträume nicht aufnehmen konnte.

Immerhin ist nach der Methode der Verwendung des radioaktiven Rückstoßes der Beweis der komplexen Natur von Radium C erbracht.

Durchdringungsbereich der Rückstoßatome.

Der Durchdringungsbereich der α-Strahlen, die beim Zerfall der radioaktiven Atome emittiert werden, schwankt zwischen 2,8 und 8,6 cm unter gewöhnlichem Druck. Die α-Strahlen von 8,6 cm Durchdringungsbereich rühren von Thorium C und die von 2,8 cm Durchdringungsbereich von Ionium her. Der Durchdringungsbereich der Rückstoßatome wird entsprechend der etwa 50 mal größeren Masse und der geringeren Geschwindigkeit sehr viel kleiner sein, immerhin muß er nachweisbar sein, sonst hätte man ja überhaupt die Erscheinung des Rückstoßes nicht beobachten können.

Die erste Arbeit, die auf das Durchdringungsvermögen der Restatome Bezug nimmt, wurde von Debierne[11]) ausgeführt. Debierne prüfte die Gesetze, nach denen das Absetzen des aktiven Niederschlages aus radioaktiven Emanationen erfolgt. Er kam zu dem Schluß, daß für das Absetzen an ungeladene Metallplatten wesentlich die Diffusion der aktiven Teilchen maßgebend ist und daß diese keine irgendwie erhebliche Entfernung durch ihre Eigengeschwindigkeit zurücklegen können. Debierne fand ferner, daß das Durchdringungsvermögen der aktiven Teilchen, das beim Zerfallen der Muttersubstanz, wenn dies unter Aussendung von α-Strahlen erfolgt, beobachtet wird, nicht hinreichend groß ist, um sie auch nur 0,1 mm weit geradlinig fortfliegen zu lassen. Unter gewöhnlichem Luftdruck ist also das Durchdringungsvermögen sicher geringer als 0,1 mm. Auch Makower und Ruß machten eine ungefähre Schätzung des Durchdringungsvermögens.

In neuerer Zeit erschien eine eingehendere Untersuchung über die Bestimmung des Durchdringungsvermögens der Restatome von Wertenstein[12]). Dieser verwendet den aktiven Niederschlag des Radiums und bringt ihn nicht, wie dies im allgemeinen geschah, einer negativen Elektrode, sondern einer positiven gegenüber. Da nämlich die Rest-

atome sich wie positiv geladene Teilchen verhalten, im elektrischen Felde also an die negative Elektrode wandern, so macht Wertenstein die jedenfalls berechtigte Annahme, daß alle Teilchen, die die positive Elektrode erreichen, nur vermöge ihrer Eigengeschwindigkeit dahin gelangen, die sie als Restatome durch den Rückstoß der α-Strahlen erhalten. Die Versuche waren in mäßigem Vakuum ausgeführt und es wurde durch allmähliches Entfernen der positiven Platte immer der Punkt bestimmt, wo das Hinfliegen von Restatomen eben noch bemerkbar ist. Der Nachweis geschieht natürlich elektrometrisch durch die Aktivität der hingeflogenen Teilchen. Mehrere Versuchsreihen ergeben für das Durchdringungsvermögen, wenn es auf Luft unter Atmosphärendruck bezogen wird, in guter Übereinstimmung den Wert 0,1 mm. Dies ist der Größenordnung nach auch der Bereich, den man etwa aus der Geschwindigkeit und Masse der Restatome erwarten sollte.

Bei einer ganzen Reihe der oben erwähnten Versuche wurde der Tatsache Rechnung getragen, daß die Rückstoßatome bei Atmosphärendruck eine positive Ladung besitzen. Dies ist insofern auffallend, als man ja von vornherein eine negative Ladung erwarten sollte, denn bei dem Zerfallen des Atomes fliegt ja ein positiv geladener α-Strahl fort, der übrig bleibende Teil sollte also eigentlich negativ geladen sein; doch erklärt sich die positive Ladung der Restatome aus Erscheinungen, die schon lange in α-strahlenden Substanzen beobachtet worden sind. Die Emission von α-Strahlen scheint nämlich immer auch mit der Emission von δ-Strahlen einherzugehen und zwar in der Art, daß für jeden α-Strahl mindestens einige δ-Strahlen emittiert werden. Der Rest verhält sich dann in der Tat nicht als negativ, sondern als positiv geladene Substanz. Ob die Emission von δ-Strahlen in dem Moment stattfindet, wenn das α-Teilchen fortfliegt oder ob die δ-Strahlen erst auf dem Wege durch die Luft oder Materie losgelöst werden, ist noch nicht entschieden. Jedenfalls scheinen die Restatome im Vakuum keine Ladung zu besitzen, da sonst die Rutherfordschen Aufladungsversuche durch α-Strahlen zu hohe Werte hätten ergeben müssen.

Da die Herstellung einheitlicher radioaktiver Zerfallsprodukte durch die Methode des radioaktiven Rückstoßes die denkbar einfachste ist, so kann man sie mit Vorteil in solchen Fällen verwenden, wo einheitliche Substanzen zur Untersuchung gelangen sollen. So hat J. Franck[13]) nach der Rückstoßmethode sich aus dem aktiven Niederschlag des Thoriums reines Thorium D hergestellt und für diese einheitliche Substanz die Ionenbeweglichkeit untersucht. Er fand, daß

sich das schwere Thorium-D-Atom genau so verhält wie gewöhnliche positive Ionen, etwa wie ein positives Wasserstoffion, und daß die Beweglichkeit derartiger Ionen unabhängig von ihrer Masse zu sein scheint. Auch J. Salpeter[14]) untersuchte das Verhalten eines durch Rückstoß aus der Radiumemanation herausfliegenden Radium-A-Atoms und kommt zu dem Schluß, daß es sich wie ein gewöhnliches positives Ion verhält.

Ältere Erscheinungen im Lichte der Rückstoßphänomene.

Vergleicht man die Art der Herstellung radioaktiver Zerfallsprodukte mit Hilfe der Rückstoßerscheinung mit der seit Jahren benutzten Methode des Sammelns der aktiven Niederschläge, so kommt man zu dem Resultat, daß beide Erscheinungen im Wesen identisch sind. Arbeitet man unter Atmosphärendruck, so haben wir gesehen, daß man an einer negativen Elektrode irgendwelcher Form die Rückstoßatome auffangen kann. Dieselbe Methode verwendet man seit Jahren, um möglichst konzentrierte aktive Niederschläge aus der Emanation herzustellen. Arbeitet man in luftverdünntem Raume, so verschwindet die Abhängigkeit von der Richtung des Feldes mehr und mehr, sowohl für die Herstellung des radioaktiven Niederschlages aus den Emanationen, als auch bei der Herstellung der Zerfallsprodukte durch Rückstoß. Es ist daher im höchsten Grade wahrscheinlich, daß das Sammeln der aktiven Niederschläge an negativen Drähten oder Platten zum größten Teile eine Rückstoßerscheinung vorstellt, während der Diffusion wohl nur untergeordnete Bedeutung zukommt. In Übereinstimmung mit den oben erwähnten Versuchen von Franck, daß sich das Thorium-D-Restatom wie ein gewöhnliches positives Ion verhält, stehen daher auch die schon früher mitgeteilten Versuche von H. W. Schmidt[15]), der in einem zylindrischen Kondensator das Absetzen des aktiven Niederschlages unter verschiedenen Bedingungen studiert hatte. Schmidt war schon vor Jahren zu dem Schluß gekommen, daß sich die Atome des radioaktiven Niederschlages wie gewöhnliche positive Ionen verhalten.

Die experimentell arbeitenden radioaktiven Forscher haben wohl schon alle die Beobachtung gemacht, wie schwer es ist, radioaktive Substanzen aus Gläsern oder Schalen quantitativ zu entfernen. Es verhält sich so, als ob die Substanz oder ein Teil der Aktivität nicht an der Oberfläche der sonst völlig glatten Unterlage sich befände, sondern etwas in die Unterlage hineingedrungen wäre. Durch den Rückstoß, den die nach außen fliegenden α-Strahlen den Restatomen verleihen, müssen nun tatsächlich die Zerfallsprodukte etwas in die

Unterlage eindringen und sich daher nur schwer beseitigen lassen. Durch einen einfachen Versuch könnte man dies vielleicht zu beweisen suchen, indem man etwa auf ein Uhrglas Radium oder eine andere emanierende Substanz aufträgt und nach einiger Zeit abwäscht. Die zurückbleibende Aktivität müßte dann nicht mehr reines Radium, sondern vielleicht mit etwas Radium vermengte Emanation oder aktiver Niederschlag sein, der dann natürlich mit der Periode der Emanation abnehmen müßte.

Möglichkeit der Herstellung von Blei aus Polonium durch Rückstoß.

Bevor ich diese Zusammenstellung schließe, möchte ich noch kurz darauf aufmerksam machen, daß es mit Hilfe des radioaktiven Rückstoßes wohl möglich sein wird, die Bildung des Bleies aus Polonium nachzuweisen. Polonium sendet α-Strahlen aus; die bei dem Zerfall entstehenden Restatome könnten zu etwa 40 Proz. an einer gegenüberstehenden negativ geladenen Platte gesammelt werden, natürlich wäre dazu eine dünne Schicht des α-strahlenden Materials notwendig, damit die nach außen gerichteten Restatome nicht in der aktiven Substanz stecken bleiben. Dem Nachteil, daß man nur knapp die Hälfte des entstehenden Endproduktes sammeln würde, steht der große Vorteil gegenüber, daß man es in absoluter Reinheit, getrennt von allen anderen etwa in dem Polonium enthaltenen Verunreinigungen, getrennt auch von etwa vorher vorhandenem Blei, erhielte. Wie gering die Bleimenge sein dürfte, die man an einer Platin- oder klaren Glasplatte noch als Blei chemisch oder vielleicht optisch nachweisen kann, darüber kann man a priori nur Vermutungen aufstellen, doch scheint es dem Verfasser nicht übertrieben, wenn er annimmt, daß man auf solche Weise $^1/_{50}$ mg Blei noch nachweisen könnte. Die hierzu erforderlichen Poloniummengen scheinen nach den jüngsten Versuchen von Mme. Curie*) und nach der bequemen elektrochemischen Abscheidungsmethode, die Marckwald zuerst ausgeführt hat, durchaus im Rahmen der Möglichkeit zu liegen. Auf elektromagnetische Weise den Nachweis zu erbringen, daß bei den Zerfall von Polonium noch etwas anderes entsteht, hat Mc. Lennan[16]) durch Versuche im Vakuum unternommen. Da ja die Rückstoßatome sich wie einwertige Ionen verhalten, so wird man sie von den doppelt geladenen positiven Heliumatomen vielleicht

---

*) Mme P. Curie u. A. Debierne, Sur le polonium. Le Radium 7, 38—40, 1910.

durch ein Magnetfeld unterscheiden können. Doch sind die Resultate Mc. Lennans nur als vorläufige zu betrachten.

Von großem Interesse wäre es auch, wenn es gelänge, ähnlich wie dies von Rutherford mit den α-Strahlen geschehen ist, das Verhältnis $e:m$ für die Restatome zu bestimmen. Man könnte dann aus deren Masse einen Rückschluß ziehen und das durch die Zerfallshypothese von Rutherford sich ergebende Atomgewicht der Restatome experimentell kontrollieren. Ob eine derartige Bestimmung des Wertes von $e:m$ für die Restatome ausführbar ist, läßt sich von vornherein nicht sagen; der schnelle Fortschritt der radioaktiven Forschungen wird auch über diese Frage Aufklärung schaffen.

(Eingegangen 14. Mai 1910.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

R. D. Kleeman, On the nature of the ionisation of a molecule by an α-particle. Proc. Roy. Soc. **83**, 195—199, 1909.

E. Meyer, Über Stromschwankungen bei Stoßionisation. Phys. Zeitschr. **11**, 215—224, 1910. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 253—274, 1910.

E. M. Wellisch, The theory of the small ion in gases. Phil. Mag. **19**, 201 bis 203, 1910.

J. J. Thomson, On the theory of the motion of charged ions through a gas. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 375—380, 1909.

J. Franck, Über die Ionenbeweglichkeit im Argon und den Einfluß geringer Mengen Sauerstoffs auf diese Größe. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 291 bis 299, 1910.

A. Becker u. **H. Baerwald,** Zur Kenntnis der Elektrizitätsträger in Gasen: Über die durch Kathodenstrahlen erzeugten Elektrizitätsträger. Ber. Heidelberger Ak. 1909, 27 S.

A. Becker, Zur Kenntnis der Elektrizitätsträger in Gasen: Über die Träger der Quecksilberfallelektrizität. Ann. d. Phys. **31**, 98—126, 1910.

K. Przibram, Über die Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit in Luft durch Dämpfe. Wien. Ber. **118**, 1419—1438, 1909.

M. de Broglie, Recherches sur les centres électrisés de faible mobilité dans les gaz. Journ. de phys. **8**, 869—888, 1909; **9**, 205—224, 1910.

G. Moreau, Recherches sur la masse et la charge de l'ion négatif d'une flamme et sur la diffusion à travers les corps solides. Ann. chim. phys. **18**, 433—465, 1909.

F. Epstein u. **P. Krassa,** Über die Leitfähigkeit des inneren Konus gespaltener Flammen, nebst Bemerkung über die Explosibilität von Gasmischungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 28—46, 1910.

F. Horton, The emission of positive rays from heated phosphorus compounds. Proc. Cambr. Soc. **15**, 329—333, 1909.

O. W. Richardson and **H. L. Cooke,** The heat developed during the absorption of electricity by metals. Nat. **82**, 278, 1910.

P. Philipps, Recombination of ions at different temperatures. Proc. Roy. Soc. **83**, 246—253, 1910.

R. Seeliger, Uber Ionenadsorption an fallenden Wassertropfen. Ann. d. Phys. **31**, 500—518, 1910.

E. Bloch, Sur l'effet photoélectrique de Hertz. C. R. **149**, 1110—1112, 1909.

A. Klages, Über den lichtelektrischen Effekt an frischen Quecksilber- und Amalgamoberflächen. Ann. d. Phys. **31**, 343—364, 1910.

E. W. B. Gill, The electrical effect of the ultra-violet spectrum. Phil. Mag. **19**, 290—300, 1910.

L. Dunoyer, Sur l'émission de charges électriques par les métaux alcalins. C. R. **150**, 335—338, 1910.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

A. E. Garrett, The effect of radiations on the brush-discharge. Proc. Phys. Soc. London **21**, 643—652, 1909.

A. W. Porter, Electrical discharges on photographic plates. Journ. Röntgen Soc. **6**, 14—18, 1910.

W. H. Westphal, Der Potentialverlauf in nächster Nähe der Kathode bei der Glimmentladung. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 275—290, 1910.

K. Fischer, Über die Erscheinungsbedingungen des elektrodenlosen Ringstromes. Phys. Zeitschr. **11**, 39—44, 1910.

E. Marx, Über Veränderung des Entladungspotentials der Glimmentladung bei Bestrahlung der Elektroden mit Röntgenstrahlen und ihre Abhängigkeit von einem außerhalb der Entladungsröhre vorhandenen Felde. Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 277—289, 1910.

H. A. Perkins, Les courants continus dans les tubes de Geissler produits par un champ électrostatique alternatif. Bull. Soc. Franc. de Phys. 1909, 314—320.

T. Royds, Further experiments on the constitution of the electric spark. Phil. Mag. **19**, 285—290, 1910.

E. Bouty, La cohésion diélectrique du néon. C. R. **150**, 149—150, 1910.

G. Ceruti, Sulla scarica elettrica nell'ossigeno a pressioni elevate. Rend. Lomb. **43**, 42—47, 1910.

J. M. Whan, Observations on some spark-gap phenomena. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **30**, 219—229, 1910.

A. Russell, Alternating current spark potentials. Phil. Mag. **19**, 203—205, 1910.

J. A. Fleming and **H. W. Richardson,** The effect of an air blast upon the spark discharge of a condenser charged by an induction coil or transformer. Proc. Phys. Soc. London **21**, 665—684, 1909.

R. Cluckers, Recherches expérimentales sur le potentiel de la décharge électrique glissante. Bull. de Belg. 1909, 1008—1042.

3. Elektrische Strahlen.

E. Hupka, Beitrag zur Kenntnis der trägen Masse bewegter Elektronen. Ann. d. Phys. **31**, 169—204, 1910.

C. A. Proctor, The variation with velocity of e/m for cathode rays. Phys. Rev. **30**, 53–61, 1910.

C. E. Guye et S. Ratnovsky, Sur la variation de l'inertie de l'electron en fonction de la vitesse dans les rayons cathodiques et sur le principe de relativité. C. R. **150**, 326—329, 1910.

J. Robinson, Untersuchungen über die Ausbreitung von lichtelektrischen Kathodenstrahlen im Vakuum und in verschiedenen Gasen. Ann. d. Phys. **31**, 769—822, 1910.

J. Robinson, Die Absorption von Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit in Helium. Phys. Zeitschr. **11**, 11—13, 1910.

H. Baerwald, Über die Absorption von Kathodenstrahlen in Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 159—171, 1910.

H. Baerwald, Messung der Absorption von Kathodenstrahlen in Gasen mit Hilfe der Sekundärstrahlung. Phys. Zeitschr. **11**, 145—158, 1910.

J. Herweg, Über die Fortpflanzungsrichtung der von Röntgenstrahlen ausgelösten sekundären Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 170—171, 1910.

Ch. A. Sadler, Homogeneous corpuscular radiation. Phil. Mag. **19**, 337 bis 356, 1910.

W. Wilson, Über das Absorptionsgesetz der β-Strahlung. Eine Erwiderung auf die Einwände von Herrn O. Hahn und Fräulein L. Meitner. Phys. Zeitschr. **11**, 101—104, 1910.

J. J. Thomson, Rays of positive electricity. Phil. Mag. **19**, 424—435, 1910.

J. Stark, Über die Kanalstrahlen im parallelen elektrischen Feld. Phys. Zeitschr. **11**, 171—179, 1910.

A. Righi, Die magnetischen Strahlen (I raggi magnetici). Zusammenfassende Übersicht über verschiedene neuere Veröffentlichungen. Phys. Zeitschr. **11**, 158–170, 1910.

A. Righi, I raggi magnetici. Riassunto di varie recenti pubblicazioni. Cim. **19**, 20—43, 1910.

H. Thirkill, On the nature of magneto-cathodic rays. Proc. Roy. Soc. **83**, 324—334, 1910.

R. D. Kleeman, On the nature of the ionisation of a molecule by an α-particle. Proc. Roy. Soc. **83**, 195—199, 1909.

H. Geiger u. E. Marsden, Über die Zahl der von der Aktinium- und Thoriumemanation ausgesandten α-Teilchen. Phys. Zeitschr. **11**, 7—11, 1910.

J. A. Orange, On the shape of beams of canal-rays. Proc. Cambr. Soc. **15**, 334–336, 1909.

4. Die Ionen in Metallen.

W. Haken, Beitrag zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen. 64 S. Diss. Berlin 1910. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 229—239, 1910.

F. Ducelliez, Etude de quelques alliages de cobalt d'après leurs forces électromotrices. C. R. **150**, 98—101, 1910.

A. Kurnakow u. **S. Shemtschushny,** Elektrizitätsleitung und Ausflußdruck isomorpher Gemenge aus Blei, Indium und Thallium. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41,** chem. T. 1182–1219, 1909.

J. Shukow, Die elektrische Leitfähigkeit einiger stickstoffhaltiger Metalle. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42,** chem. T. 40—41, 1910.

W. W. Coblentz, Note on the thermoelectric properties of tantalum and tungsten. Bull. Bur. of Standards **6,** 107—110, 1909.

A. Lafay, Sur la mesure des pressions élevées déduite des variations de résistivité des conducteurs soumis à leur action. Ann. chim. phys. **19,** 289—296, 1910.

A. W. Smith, The variation of the Hall effect in metals with change of temperature. Phys. Rev. **30,** 1—34, 1910.

5. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

G. N. Lewis, The use and abuse of the ionic theory. Zeitschr. f. phys. Chem. **70,** 212—219, 1910.

R. Lorenz, Über die Anwendung der Theorie der elektrolytischen Ionen auf die geschmolzenen Salze. I. Zeitschr. f. phys. Chem. **70,** 230—238, 1910.

F. Laporte et **P. De la Gorce,** Recherches effectuées au Laboratoire central d'Electricité sur l'équivalent électrochimique de l'argent. C. R. **150,** 278–280, 1910.

J. Königsberger, Über die elektrische Leitfähigkeit von Isolatoren und deren Temperaturabhängigkeit. Zeitschr. f. Elektroch. **16,** 162—163, 1910.

J. B. Goebel, Über einige Beziehungen zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen, Ionenkonzentrationen und Leitfähigkeiten der Elektrolyte. Zeitschr. f. phys. Chem. **71,** 652—666, 1910.

S. Serkow, Elektrisches Leitvermögen und Zustand der gelösten Substanz. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42,** phys. T. 1—14, 1910.

A. A. Noyes, A. C. Melcher, H. C. Cooper u. **G. W. Eastman,** The conductivity and ionisation of salts, acids and bases in aqueous solutions at high temperatures. Zeitschr. f. phys. Chem. **70,** 335—377, 1910.

A. Smith u. **A. W. C. Menzies,** Die elektrische Leitfähigkeit und Viskosität konzentrierter Lösungen von Orthophosphorsäuren. Journ. Amer. Chem. Soc. **31,** 1027—1035, 1909.

J. Kossogonow, Untersuchung der Elektrolyse mittels des Ultramikroskops. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41,** phys. T. 373—394, 1909.

R. C. Wells, Die elektrische Leitfähigkeit von Ferrisulfatlösungen. Journ. Amer. Chem. Soc. **31,** 1027—1035, 1909.

L. Dunoyer, Sur la variation de la conductibilité du verre avec la température. C. R. **149,** 1120—1122, 1909.

G. Rudert, Änderung des Leitvermögens von festem Kupferjodür im Licht. Ann. d. Phys. **31,** 559—596, 1910.

J. Kablukow u. **A. Sachanow,** Über die elektrische und hydrolytische Dissoziation des Bromaluminiums. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41,** chem. T. 1742—1762, 1909.

L. Bruner, Über die Leitfähigkeit der Halogene in Nitrobenzol. Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 204—205, 1910.

R. B. Denison, Relative rate of migration of ions in aqueous solution. I. Trans. Faraday Soc. **5**, 165—171, 1909.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

E. Cohen u. **H. R. Kruyt,** Zur Thermodynamik der Normalelemente. Vierte Mitteilung. Chem. Weekblad **7**, 69—78, 1910. Zeitschr. f. phys. Chem. **72**, 84—92, 1910.

E. Cohen u. **H. R. Kruyt,** Eine verbesserte Form des Kadmiumnormalelements. Zeitschr. f. phys. Chem. **72**, 38—42, 1910.

F. E. Smith, On cadmium amalgams and the Weston normal cell. Phil. Mag. **19**, 250—276, 1910.

E. Friederich, Untersuchungen über das Leclanché-Element. Elektroch. Zeitschr. **16**, 219—223, 252—256, 287—292, 1909.

E. H. Landis, Some of the laws concerning voltaic cells. Journ. Franklin Inst. **168**, 399—420, 1909.

E. Biron u. **B. Afanasjew,** Untersuchung der Konzentrationsketten von Chlorkadmium. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, chem. T. 1175 bis 1182, 1909.

A. J. Allmand, The electromotive behaviour of cuprous oxide and cupric hydroxide in alkaline electrolytes. Journ. chem. soc. **95**, 2151—2167, 1909.

W. Kistiakowsky, Die Elektrodenpotentiale und die elektrochemischen Reaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 206—214, 1910.

H. Pleijel, Die Potentialdifferenz zwischen zwei elektrolytischen Lösungen. Ztschr. f. phys. Chem. **72**, 1—37, 1910.

R. Naumann, Die elektromotorische Kraft der Cyanwasserstoffkette. Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 191—199, 1910.

G. Ercolini, Sulla polarizzazione degli elettrodi. Cim. **18**, 381—398, 1909.

J. L. Crenshaw, The reduction of zinc by mercury and the electromotive force of zinc amalgams. Journ. phys. chem. **14**, 158—183, 1910.

G. von Sensel, Versuche zur Trennung des Uran und Uran *X* auf elektrolytischem Wege und durch Kathodenzerstäubung. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 563—570, 1910.

G. Meyer, Ein Beitrag zur Lehre von der Elektrokapillarität. Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 315—329, 1910.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

M. Moulin, Über den wahrscheinlichsten Wert der Atomladung. Le Rad. **6**, 164, 1909.

J. Perrin, On the charge of the electron. Phil. Mag. **19**, 438—439, 1910.

R. A. Millikan, A new modification of the cloud method of determining

the elementary electrical charge and the most propable value of that charge. Phil. Mag. **19**, 209—228, 1910.

C. E. Guye et **S. Ratnovsky,** Sur la variation de l'inertie de l'electron en fonction de la vitesse dans les rayons cathodiques et sur le principe de relativité. C. R. **150,** 326—329, 1910.

W. Heil, Diskussion der Versuche über die träge Masse bewegter Elektronen. Ann. d. Phys. **31,** 519—546, 1910.

A. Garbasso, Il moto di un elettrone nel campo magnetico. Lincei Rend. **19,** 64—68, 1910.

A. Righi, Sulla traiettoria percorsa da un elettrone attorno ad un ione nel campo magnetico. Mem. di Bologna **7**, 1—31, 1910.

A. Einstein, Le principe de relativité et ses conséquences dans la physique moderne. Arch. sc. phys. et nat. **29,** 5—28, 125—144, 1910.

M. Born, Über die Definition des starren Körpers in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Phys. Zeitschr. **11**, 233—234, 1910.

J. Ishiwara, Zur Optik der bewegten ponderablen Medien. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5,** 150—180, 1909.

G. Herglotz, Über den vom Standpunkt des Relativitätsprinzips aus als „star" zu bezeichnenden Körper. Ann. d. Phys. **31,** 393—415, 1910.

A. Weber, Konvektions- und Röntgenstrom in der Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **11,** 134, 1910.

L. Silberstein, Über die von einem beliebig gestoßenen Elektron sich abspaltenden Wellen Ann. d. Phys. **31,** 823—836, 1910.

L. Silberstein, Zur Frage nach der freien Beweglichkeit der Elektronen. Ann. d. Phys. **31,** 436—442, 1910.

L. Silla, Sopra un problema di dinamica degli elettroni. Lincei Rend. **18,** 601—610, 1909.

P. Gruner, Quelques remarques sur la théorie des électrons dans les métaux. Arch. sc. phys. et nat. **28,** 587—610, 1909.

N. Campbell, Discontinuities in light emission. Proc. Cambr. Soc. **15,** 310 bis 328, 1909.

J. Stark, Zur experimentellen Entscheidung zwischen der Lichtquantenhypothese und der Ätherimpulstheorie der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **11,** 24—31, 1910.

J. Stark, Zur experimentellen Entscheidung zwischen Lichtquantenhypothese und Ätherwellentheorie. II. Sichtbares und ultraviolettes Spektrum. Phys. Zeitschr. **11,** 179—187, 1910.

M. Planck, Zur Theorie der Wärmestrahlung. Ann. d. Phys. **31,** 758—768, 1910.

A. Eagle, On the form of the pulses constituting full radiation or white light. Proc. Phys. Soc. London **21,** 884—890, 1909.

J. J. Thomson, On a theory of the structure of the electric field and its application to Röntgen radiation and to light. Phil. Mag. **19,** 301 bis 313, 1910.

N. Campbell, The aether. Phil. Mag. **19,** 181—191, 1910.

N. Campbell, Der Äther. Jahrb. d. Rad. u. El. **7,** 15—28, 1910.

G. W. Walker, The initial accelerated motion of electrified systems of

finite extent and the reaction produced by the resulting radiation. Proc. Roy. Soc. **83**, 336—338, 1910. Phil. Trans. **210**, 145—147, 1910.

A. Mc Aulay, Spontaneous generation of electrons in an elastic solid aether. Phil. Mag. **19**, 129—152, 1910.

W. Sutherland, The fundamental constant of atomic vibration and the nature of dielectric capacity. Phil. Mag. **19**, 1—25, 1910.

A. Bjerknes, Über die Bjerknessche hydrodynamische Analogie zu den elektrischen Erscheinungen. Herrn Hans Witte zur Erwiderung. Ann. d. Phys. **31**, 312—324, 1910.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

G. Rudorf, Die Dielektrizitätskonstanten und die Refraktionsäquivalente. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 38—123, 1910.

D. Dobroserdow, Über die dielektrischen Eigenschaften einfacher Stoffe. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, chem. T., 1164—1171, 1909.

D. Dobroserdow, Über einige Regelmäßigkeiten, welche den quantitativen Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und anderen Eigenschaften der Stoffe bestimmen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, chem. T., 1385—1406, 1909.

E. Ficker, Experimentelle Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Gemischen. Ann. d. Phys. **31**, 365—392, 1910.

P. Walden, Beiträge zur Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln. Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 569—619, 1910.

W. M. Thornton, The polarisation of dielectrics in a steady field of force. Phil. Mag. **19**, 390—407, 1910.

F. Beaulard et **L. Maury,** Absorption de l'énergie électrique par un milieu diélectrique. Journ. de phys. **9**, 39—44, 1910.

S. Tokmatschew, Eine neue Theorie des Ferromagnetismus. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, phys. T., Anh., 1—33, 1910.

P. Pascal, Recherches magnétochimiques. (Premier mémoire.) Ann. chim. phys. **19**, 5—70, 1910.

P. Pascal, Utilisation du champ magnétique comme réactif de la constitution en chimie organique. (4. note.) Bull. soc. chim. **7**, 45—51, 1910.

D. P. Pearson, Note on an attempt to detect a difference in the magnetic properties of the two kinds of ions of oxygen. Proc. Cambr. Soc. **15**, 373—374, 1909.

C. Chéneveau, Sur les propriétés magnétiques du cuivre et de quelques sels de cuivre à l'état solide ou à l'état dissous. Journ. de phys. **9**, 163—167, 1910.

W. Finke, Magnetische Messungen an Platinmetallen und monoklinen Kristallen, insbesondere der Eisen-, Kobalt- und Nickelsalze. Ann. d. Phys. **31**, 149—168, 1910.

C. F. Burgess and **J. Aston,** Magnetic properties of iron and manganese alloys. Electroch. Ind. **7**, 476—478, 1909.

M. Otto, Vergleichende magnetische Untersuchungen an Ringen aus Eisen und Eisensiliziumlegierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 240—250, 1910.

L. W. Wild, Measuring high magnetic inductions. Electr. **64**, 811—812 1910.

E. M. Terry, The effect of temperature upon the magnetic properties of electrolytic iron. Phys. Rev. **30**, 133—160, 1910.

W. P. Fuller and **H. Grace,** Effect of temperature on the hysteresis loss in iron in a rotating field. Proc. Phys. Soc. London **21**, 794—801, 1909.

A. Droz, Loi d'approche à la saturation et détermination de l'intensité d'aimantation à saturation en valeur absolue. Arch. sc. phys. et nat. **29**, 204—207, 1910.

P. Weiß, Mesure de l'intensité d'aimantation à saturation en valeur absolue. Arch. sc. phys. et nat. **29**, 175—203, 1910.

R. Goldschmidt, Die Verkleinerung der Hysteresisverluste durch Ströme hoher Frequenz und das Verhalten des Eisens bei Längs- und Quermagnetisierung. Elektrot. Zeitschr. **31**, 218—221, 1910.

L. de Rive, Lignes d'aimantation d'une couche sphérique aimantée par induction magnétique dans un champ uniforme. (Suite.) Journ. de phys. **9**, 224—230, 1910.

S. P. Thompson and **E. W. Moss,** On the self-demagnetising factor of bar magnets. Proc. Phys. Soc. London **21**, 622—633, 1909.

A. W. Smith, The variation of the Hall effect in metals with change of temperature. Phys. Rev. **30**, 1—34, 1910.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

E. Bauer et **M. Moulin,** Sur la constante de la loi de Stefan et le rayonnement du platine. C. R. **150**, 167—169, 1910.

M. Moulin, Über die Strahlung des schwarzen Körpers. Le Rad. **6**, 332 bis 342, 1909.

H. Kayser, Die Bedeutung der Temperatur bei der Strahlung. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 151—156, 1910.

M. v. Pirani, Über die Messung der wahren Temperatur von Metallen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 301—348, 1910.

H. v. Wartenberg, Über optische Temperaturmessung blanker Körper. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 121—127, 1910.

W. W. Coblentz, Bericht über die neueren Untersuchungen über ultrarote Emissionsspektren. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 123—187, 1910.

H. C. Jones and **W. W. Strong,** The absorption spectra of various salts in solution and the effect of temperature on such spectra. Amer. Chem. Journ. **43**, 37—90, 97—135, 1910.

G. Rudorf, Die Dielektrizitätskonstanten und die Refraktionsäquivalente. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 38—123, 1910.

K. A. Hofmann u. **H. Kirmreuther,** Die Spektra der Erbiumverbindungen und die Valenzhypothese von J. Stark. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 312—324, 1910.

F. A. Molby and **R. C. Gibbs,** The absorption of limonene at low temperatures. Phys. Rev. **30**, 92—95, 1910.

F. A. Molby, The rotatory power of limonene at low temperatures. Phys. Rev. **30**, 77—91, 1910.

F. Giesel, Über Polarisationserscheinungen an flüssigen Kristallen der Cholesterinester. Phys. Zeitschr. **11**, 192—193, 1910.

H. Großmann u. A. Löb, Zur Kenntnis der Rotationsdispersion einiger farbiger, komplexer Tartrate. Dritte Mitteilung: Über das Drehungsvermögen farbiger Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **72**, 93—112, 1910.

E. R. Lankester, The colour of water. Nat. **83**, 68, 1910.

L. Rolla, Su l'ottica dell'oro colloidale. Lincei Rend. **19**, 141—146, 1910.

C. Zakrzewski, Sur les propriétés optiques des métaux. Krak. Anz. 1909, 734—741.

H. v. Wartenberg, Optische Konstanten einiger Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 105—120, 1910.

H. Rubens, Über die Änderung des Emissionsvermögens der Metalle mit der Temperatur im kurzwelligen Teil des Ultrarot. Nach gemeinsam mit Herrn E. Hagen ausgeführten Versuchen. Phys. Zeitschr. **11**, 139—141, 1910. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 172—176, 1910.

H. Rubens u. H. Hollnagel, Messungen im langwelligen Spektrum. Berl. Ber. 1910, 26—52.

H. Rubens u. H. Hollnagel, Versuche mit langwelligen Wärmestrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 83—98, 1910.

E. van Aubel, Sur la relation de Pulfrich entre la contraction du volume et le pouvoir réfringent des mélanges liquides. C. R. **150**, 210—213, 1910.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. de Kowalski, Beiträge zur Kenntnis der Lumineszenz. III. Über die Abweichungen vom Stokesschen Gesetz. Krak. Anz. 1910, 12—16.

J. de Kowalski, Beiträge zur Kenntnis der Lumineszenz. IV. Absorption und Phosphoreszenz gewisser organischer Verbindungen. Krak. Anz. 1910, 17—22.

P. Lenard, Über Lichtemission und deren Erregung. Ann. d. Phys. **31**, 641—685, 1910.

J. B. Burke, On fluorescence absorption. Nat. **82**, 279, 1910.

L. Brüninghaus, Sur une relation entre l'absorption et la phosphorescence. C. R. **149**, 1124—1127, 1909.

L. Brüninghaus, Sur la loi de l'optimum de phosphorescence. Essai de théorie. C. R. **149**, 1375—1377, 1909.

D. Gernez, Sur un moyen de restituer aux sulfures alcalinoterreux leurs propriétés phosphorescentes. C. R. **150**, 295—300, 1910.

B. Lindener, Über die Lumineszenz und die Kristallform des Kalium-Natriumsulfats. Bull. de Pétersbourg 1909, 961—986.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

J. Stark, Zur experimentellen Entscheidung zwischen Lichtquantenhypothese und Ätherwellentheorie. II. Sichtbares und ultraviolettes Spektrum. Phys. Zeitschr. **11**, 179—187, 1910.

L. Bloch, Über die kinetische Theorie der Absorption. Le Rad. **6**, 172 bis 179, 1909.

L. Natanson, Note on the theory of dispersion in gaseous bodies. Krak. Anz. 1909, 907—915.

L. Natanson, On the theory of extinction in gaseous bodies. Krak. Anz. 1909, 915—941.

A. Pflüger, Absorptions- und Umkehrerscheinungen in leuchtendem Wasserstoff. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 208—214, 1910.

R. Ladenburg, Über die Emission und Absorption in Spektrallinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 54—80, 1910.

H. Konen u. **W. Jungjohann,** Studien zur Emission der Gase. I. Über Intensitäts- und Energiemessungen in Spektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 128—144, 1910.

P. G. Nutting and **O. Tugman,** Intensity relations in the hydrogen spectrum. Astrophys. Journ. **31**, 32—75, 1910.

H. R. von Traubenberg, Über das Auftreten gekrümmter Spektrallinien im Funkenspektrum des Wismuts. Phys. Zeitschr. **11**, 105—106, 1910.

J. P. Donaghey, Über das Spektrum des Stickstoffs in Geißlerschen Röhren, die auf tiefe Temperatur abgekühlt sind. 39 S. München 1908.

J. W. Haferkamp, Das Intensitätsminimum der Cyanbandengruppe λ 3883,558. 32 S. Diss. Bonn 1909.

W. Jacobi, Über Anomalien bei der Umkehrung der Natriumlinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 5, 1910.

P. V. Bevan, The absorption spectrum of potassium vapour. Phil. Mag. **19**, 195—209, 1910.

W. M. Hicks, A critical study of spectral series. I. The alcalies, *H* and *He*. Proc. Roy. Soc. **83**, 226—228, 1909. Phil. Trans. **210**, 57—111, 1910..

A. Fowler, The spectrum of magnesium hydride. Proc. Roy. Soc. **83**, 210, 1910.

G. A. Hemsalech u. **C. de Watteville,** Sur le spectre de raies du calcium donné par le chalumeau oxyacétylénique. C. R. **149**, 1112—1115, 1909.

G. A. Hemsalech et **C. de Watteville,** Sur les régions jaune, orangée et rouge du spectre de flamme à haute température du calcium. C. R. **149**, 1369—1372, 1910.

G. A. Hemsalech et **C. de Watteville,** Sur le spectre de flamme à haute température du fer. C. R. **150**, 329—332, 1910.

C. M. Kilby, Redetermination of the wave-lengths of the arc and the spark lines of titanium, manganese and vanadium; the effect of capacity and self-induction on the wave-lengths of the spark lines. Astrophys. Journ. **30**, 284—317, 1909.

A. Kretzer, Untersuchungen über das Antimonspektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 45—72, 1910.

H. Zickendraht, Beiträge zur Kenntnis der Natriumspektra. Ann. d. Phys. **31**, 233—274, 1910.

M. Beger, Über das Leuchten des Ozons. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 76, 1910.

P. Fiebig, Untersuchungen über den langwelligen Teil des Titanspektrums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. 8, 73—101, 1910.

J. M. Eder u. **E. Valenta,** Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. I. Teil: Die von Auer von Welsbach entdeckten Elemente Aldebaranium und Cassiopeïum. Wien. Ber. **119,** 3—8, 1910.

P. Eversheim, Measurements of wave-lengths of standard iron lines. Astrophys. Journ. **31,** 76—77, 1910.

P. Eversheim, Bestimmung einiger Normallinien im Heliumspektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. 8, 148—150, 1910.

A. E. H. Tutton, Standard measurement in wavelengths of light. Nat. **82,** 338—341, 1910.

G. G. Gale and **H. B. Lemon,** The analysis of the principal mercury lines by a diffraction grating and a comparison with the results obtained by other methods. Astrophys. Journ. **31,** 78—87, 1910.

H. Gale u. **H. B. Lemon,** Die Analyse der hauptsächlichen Quecksilberlinien mittels eines Beugungsgitters und eine Gegenüberstellung mit den nach anderen Methoden gewonnenen Ergebnissen. Phys. Zeitschr. **11,** 209—215, 1910.

C. Cuthbertson and **M. Cuthbertson,** On the refraction and dispersion of neon. Proc. Roy. Soc. **83,** 149—151, 1909.

C. Cuthbertson and **M. Cuthbertson,** On the refraction and dispersion of air, oxygen, nitrogen and hydrogen and their relations. Proc. Roy. Soc. **83,** 151—171, 1909.

C. Cuthbertson and **M. Cuthbertson,** On the refraction and dispersion of sulphur dioxyde and hydrogen sulphide and their relation to those of their constituents. Proc. Roy. Soc. **83,** 171—176, 1909.

L. Stuckert, Über die Lichtbrechung der Gase und ihre Verwendung zu analytischen Zwecken. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 37—75, 1910.

W. Keßler, Die Brechung und Dispersion von Methan und Äthylen. 31 S. Diss. Halle a. S. 1909.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

C. Peterke, Untersuchungen über das Zeeman-Phänomen im sichtbaren Spektrum von Nickel und Palladium. 27 S. Diss. Halle a. S. 1909.

P. Zeeman, Der Grad der Vollkommenheit der zirkularen Polarisation magnetisch zerlegter Linien. Phys. Zeitschr. **11,** 1—7, 1910.

J. Becquerel, Lage- und Intensitätsdissymmetrien magnetisch zirkular polarisierter Komponenten von Absorptionsbanden eines einachsigen Kristalls. (Intensitätsdissymmetrien verschiedener Art.) Le Rad. **6,** 327—332, 1909.

J. Becquerel, Influence d'un champ magnétique sur l'amortissement des vibrations lumineuses. C. R. **149,** 1364—1366, 1909.

W. F. Schulz, The effect of a magnetic field upon the absorption spectra of sodium vapor photographed with the concave grating. Astrophys. Journ. **30,** 383—397, 1910.

R. W. Wood and **F. E. Hackett,** The resonance and magnetic rotation

spectra of sodium vapor photographed with the concave grating. Astrophys. Journ. **30**, 339—372, 1910.

A. Cotton et **H. Mouton,** Sur la biréfringence magnétique des liquides purs. Comparaison avec le phénomène électro-optique de Kerr. Ann. chim. phys. **19**, 153—186, 1910.

S. Tokmatschew, Das Kerrsche Phänomen im Magnetfelde und die Heuslerschen Legierungen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, phys. T., 15—30, 1910.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

J. Stark, Zur experimentellen Entscheidung zwischen der Lichtquantenhypothese und der Ätherimpulstheorie der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 24—31, 1910.

J. Stark, Weitere Beobachtungen über die dissymmetrische Emission von Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 107—112, 1910.

J. J. Thomson, On a theory of the structure of the electric field and its application to Röntgen radiation and to light. Phil. Mag. **19**, 301 bis 313, 1910.

A. Sommerfeld, Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 99—101, 1910.

J. Herweg, Über die Fortpflanzungsrichtung der von Röntgenstrahlen ausgelösten sekundären Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 170—171, 1910.

W. R. Ham, Polarization of Röntgen rays. Phys. Rev. **30**, 96—121, 1910.

Ch. G. Barkla, Erscheinungen beim Durchgange von Röntgenstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 1—15, 1910.

Ch. A. Sadler, Transformations of X-rays. Proc. Phys. Soc. London **21**, 746—773, 1909.

W. H. Bragg and **J. L. Glasson,** On a want of symmetry shown by secondary X-rays. Proc. Phys. Soc. London **21**, 735—745, 1909.

R. C. Gowdy, The fatigue of metals subjected to the Roentgen radiation. Phys. Rev. **30**, 62—76, 1910.

Guilleminot, Sur le radiochroïsme des corps organiques vis-à-vis des rayons α, β et γ du radium et des rayons x. C. R. **150**, 332—335, 1910.

E. v. Schweidler, Zur experimentellen Entscheidung der Frage nach der Natur der γ-Strahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 225—227, 1910.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

W. Prandtl u. **B. Bleyer,** Über das Atomgewicht des Vanadins. I. Der Chlorgehalt des Vanadinoxytrichlorids. Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 152—165, 1909.

A. H. Patterson, The probable electrical nature of chemical energy. Chem. News **101**, 115—118, 1910.

L. Dubreuil, Les vraies valeurs des poids atomiques. — Les déterminations de Stas (suite). Bull. soc. chim. **7**, 119—125, 1910.

C. W. Easley, Das Atomgewicht des Quecksilbers. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1207—1218, 1909.

G. P. Baxter and **G. Jones,** A revision of the atomic weight of phosphorus. First paper. The analysis of silver phosphate. Proc. Amer. Acad. **45**, 135—158, 1910.

G. P. Baxter and **G. Jones,** Revision des Atomgewichtes von Phosphor. 1. Mitteilung: Die Analyse von Silberphosphat. Zeitschr. f. anorg. Chem. **66**, 97—121, 1910.

E. Thorpe and **A. G. Francis,** On the atomic weight of strontium. Proc. Roy. Soc. **83**, 277—289, 1910.

E. H. Archibald, Das Atomgewicht des Platins. Zeitschr. f. anorg. Chem. **66**, 169—198, 1910.

Th. W. Richards u. **H. H. Willard,** Weitere Untersuchungen über die Atomgewichte des Silbers, Lithiums und Chlors. Teil I. Das Verhältnis von Lithiumchlorid zu Silberchlorid und zu Silber. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 4—49, 1910.

G. Rudorf, Die Dielektrizitätskonstanten und die Refraktionsäquivalente. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 38—123, 1910.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

A. Eucken, Über die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten aus Stromspannungskurven. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 550—562, 1910.

P. Dutoit, Volumétrie physico-chimique. Précipitations suivies par les conductibilités électriques. Journ. chim. phys. **8**, 12—26, 1910.

D. Alexejew, Über Elektrokatalyse. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, chem. T., 1155—1160, 1909.

J. L. Crenshaw, The reduction of zinc by mercury and the electromotive force of zinc amalgams. Journ. phys. chem. **14**, 158—183, 1910.

R. Amberg, Zur elektrolytischen Darstellung reinen Eisens. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 125, 1910.

F. Schmiedt, Beiträge zur elektrolytischen Oxydation des Chroms. 56 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1909.

P. Askenasy u. **S. Klonowski,** Über die elektrolytische Erzeugung von Kaliumpermanganat aus Kaliummanganatlösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 170—176, 1910.

W. Löb, Zur Kenntnis der Elektrolyse des Traubenzuckers, Glyzerins und Alkohols. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 1—9, 1910.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

P. Phillips, Recombination of ions at different temperatures. Proc. Roy. Soc. **83**, 246—253, 1910.

V. Bournat, Adsorption of ions. C. R. **149**, 1366—1368, 1909.

M. Kernbaum, Über die Zersetzung des Wassers durch die β-Strahlen des Radiums und durch die ultravioletten Strahlen. Le Rad. **6**, 351, 1909.

L. Houllevigue, De la condensation des vapeurs sur les surfaces soumises aux projections cathodiques. Journ. de phys. 908—913, 1909.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

A. Coehn u. **H. Becker,** Studien über photochemische Gleichgewichte. III. Das Lichtgleichgewicht des Phosgens. Chem. Ber. **43**, 130—133, 1910.

A. Coehn u. **H. Becker,** Zur Photochemie der Schwefelsäure. Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 88—115, 1910.

F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. V. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen. Chem. Ber. **43**, 164—172, 1910.

K. Gebhard, Bemerkung zu einer Abhandlung von Herrn F. Weigert über photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen. Chem. Ber. **43**, 751—753, 1910.

H. Stobbe u. **G. Posnjak,** Der wahre Zustand des Metastyrols und die Polymerisation des Styrols durch Licht und durch Wärme. Lieb. Ann. **371**, 259—286, 1910.

E. van Aubel, Sur la production d'ozone sous l'influence de la lumière ultraviolette. C. R. **150**, 96—98, 1910.

E. van Aubel, Über die Bildung von Ozon unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes. Phys. Zeitschr. **11**, 53—55, 1910.

F. M. G. Johnson u. **De Mc Intosh,** Über die Bildung von Ozon durch ultraviolette Strahlen. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1146—1147, 1909.

G. Rudert, Änderung des Leitvermögens von festem Kupferjodür im Licht. Ann. d. Phys. **31**, 559—596, 1910.

W. D. Bancroft, The photographic plate. I. Journ. phys. chem. **14**, 12 bis 83, 1910.

W. D. Bancroft, The photographic plate. II. Journ. phys. chem. **14**, 97 bis 151, 1910.

A. P. H. Trivelli, Beitrag zur Photochemie der Silberhaloide. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 113—134, 1910.

A. P. H. Trivelli, Beitrag zu einer Theorie des Reifungsprozesses der Silberhaloide. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 17—24, 1910.

H. Baubigny, Action de la chaleur et de la lumière sur le sulfite d'argent et sur ses sulfites doubles alcalins. Détermination du rendement en acide dithionique et son dosage. Bull. soc. chim. **7**, 51—55, 1910.

H. J. Channon, Latent images. Photogr. Journ. **49**, 375—377, 1909.

Ch. Winther, Über Solarisation in wässeriger Lösung. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 135—148, 1910.

H. Mayer, Über eine elektrische Methode zur Messung der durch Belichten in Chromatgelatineschichten verursachten Veränderungen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 1—17, 33—45, 1909.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

W. H. Bragg, The lessons of radio-activity. Chem. News **101**, 101—103, 111—113, 1910.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

H. Geiger u. **E. Marsden,** Über die Zahl der von der Aktinium- und Thoriumemanation ausgesandten α-Teilchen. Phys. Zeitschr. **11**, 7—11, 1910.

H. H. Poole, On the rate of evolution of heat by pitchblende. Phil. Mag. **19**, 314—326, 1910.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

R. W. Gray and **W. Ramsay,** The half-life period of radium; a correction. Journ. chem. soc. **97**, 185—186, 1910.

R. Wh. Gray and **W. Ramsay,** Some physical properties of radium emanation. Zeitschr. f. phys. Chem. **70**, 116—127, 1910.

J. Salpeter, Über eine Methode zur Bestimmung der Ionenkonstanten des *Ra-A*. Krak. Anz. 1910, 23—37.

F. Kolowrat, Neue Beobachtungen über die Entwicklung der Emanation durch die Radiumsalze. Le Rad. **6**, 321—327, 1909.

W. Makower and **S. Russ,** The recoil of radium *C* from radium *B*. Phil. Mag. **19**, 100—115, 1910.

G. v. Sensel, Versuche zur Trennung des Uran und Uran *X* auf elektrolytischem Wege und durch Kathodenzerstäubung. Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 563—570, 1910.

A. J. Berry, The adsorption of uranium *X* by barium sulphate. Journ. chem. soc. **97**, 196—208, 1910.

F. v. Lerch u. **E. v. Wartburg,** Über das Thorium *D*. Wien. Ber. **118**, 1575—1590, 1910.

J. Chaudier et **E. Chauvenet,** Sur la radioactivité des composés halogénés et oxyhalogénés du thorium. C. R. **150**, 219—220, 1910.

Mme Curie et **A. Debierne,** Sur le polonium. C. R. **150**, 386—389, 1910.

E. Rutherford, Properties of polonium. Nat. **82**, 491—492, 1910.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

E. Rutherford, The action of the α rays on glass. Phil. Mag. **19**, 192 bis 194, 1910.

M. Kernbaum, Über die Zersetzung des Wassers durch die β-Strahlen des Radiums und durch die ultravioletten Strahlen. Le Rad. **6**, 351, 1909.

Guilleminot, Sur le radiochroïsme des corps organiques vis-à-vis des rayons α, β et γ du radium et des rayons *x*. C. R. **150**, 332—335, 1910.

J. J. Joly, Pleochroic halos. Phil. Mag. **19**, 327—330, 1910.

J. Joly, Pleochroic halos. Nat. **82**, 428, 1910.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

R. J. Strutt, The accumulation of helium in geological time. III. Proc. Roy. Soc. **83**, 298—301, 1910.

F. Henrich, Über die Radioaktivität des Wassers der Thermalquellen von Wiesbaden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 117—135, 1909.

B. Hesius, Die Restaktivität einiger Heilquellen. 29 S. Diss. Halle a. S. 1910.

H. Mache, Messungen über die in der Atmosphäre vorhandene radioaktive Strahlung von hohem Durchdringungsvermögen. Wien. Anz. 1910, 8—10.

C. Negro, Über die Radioaktivität des Taues. Phys. Zeitschr. **11**, 189—192, 1910.

C. Negro, Beitrag zur Erforschung der Elektrizitätszerstreuung in der Atmosphäre. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 28—38, 1910.

G. A. Cline, On the penetrating radiation at the surface of the earth. Phys. Rev. **30**, 35—52, 1910.

J. Salpeter, Über den Einfluß des Erdfeldes auf die Verteilung der Radiuminduktion in der Atmosphäre und auf der Erdoberfläche. Wien. Ber. **118**, 1163—1171, 1909.

D. Pacini, Über die Zerfallprodukte von Radium und Thor in der Atmosphäre. Phys. Zeitschr. **11**, 227—232, 1910.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

7. Band. Jahr 1910. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Über vierdimensionale Vektoranalysis und deren Anwendung auf die Elektrizitätstheorie.

(On four dimensional vector analysis, and its application in electrical theory.)

Von **Gilbert N. Lewis.**

Die unter dem Namen des Relativitätsprinzips bekannte große Verallgemeinerung von Einstein und ihre Auslegung durch Minkowski haben ein neues Gebiet der Naturwissenschaft erschlossen. Das scheinbar Gekünstelte und Paradoxe einiger Folgerungen aus der Relativitätstheorie verschwinden vollständig, wenn wir mit Minkowski die Kinematik als identisch mit der Geometrie des vierdimensionalen Raumes ansehen.

Minkowski[1]) und nach seinem Vorgange Abraham[2]) haben mit der Verwendung der vierdimensionalen Vektoranalysis einen wichtigen Anfang gemacht. Im allgemeinen verwandte indessen Minkowski bei seinen wichtigeren Deduktionen nicht die Vektormethode, sondern den Matrizenkalkül von Cayley. Daran war ohne Zweifel der beschränkte und spezialisierte Charakter unserer heutigen Vektoranalysis schuld, denn es kann nicht in Frage stehen, daß die Vektormethode, die in mehreren Zweigen der Physik wegen ihrer Übersichtlichkeit ihre Überlegenheit über alle übrigen Methoden gezeigt hat, auch für die Lösung der von Minkowski eingeführten neuen Probleme ganz besonders geeignet ist.

Ich will in dieser Arbeit versuchen, die einfachen Abänderungen darzutun, die man mit unserem heutigen System der Vektoranalysis

1) Gött. Nachr. 1908, 53.

2) Rendic. di Palermo **30**, 1, 1910.

vornehmen muß, um es ohne weiteres auf einen Raum von höheren Dimensionen anwendbar zu machen. Wir wollen nur solche Änderungen vornehmen, welche die Natur des Problems gebieterisch fordert, und diese wenigen Änderungen werden sich, wie ich glaube, nicht nur wegen der gesteigerten Symmetrie der sich ergebenden Analysis empfehlen, sondern auch deshalb, weil sie manche Züge des ursprünglichen und sehr vernachlässigten Systems von Graßmann[1]) wieder herstellen.

Im zweiten Abschnitt werde ich mehrere der nützlichsten Formeln der vierdimensionalen Vektoranalysis angeben, und der letzte Abschnitt wird einigen Anwendungen dieser Formeln auf die elektromagnetische Theorie und auf die Relativitätstheorie gewidmet werden.

Die dreidimensionale Vektoranalysis.

Der einfachste Typus einer Größe, die von anderen ihrer Klasse durch Größe und Richtung unterschieden ist, ist der bekannte Linienvektor, eine eindimensionale Größe, die wir als einen Vektor erster Ordnung, oder kurz als einen 1-Vektor bezeichnen wollen.

Genau wie man zwei parallele Linienvektoren von derselben Länge als gleich betrachtet, betrachtet man auch zwei parallele ebene Flächen von demselben Flächeninhalt als gleich. Eine ebene Fläche[2]) bildet einen Vektor zweiter Ordnung oder einen 2-Vektor.

Im allgemeinen können wir in einem n-dimensionalen Raume unterscheiden: 0-Vektoren oder Skalare; 1-Vektoren, 2-Vektoren, 3-Vektoren usw., bis hinauf zu n-Vektoren, die, gleich den 0-Vektoren, keine Richtung haben und deshalb als Pseudoskalare bezeichnet werden können.

Im dreidimensionalen Raume sind die einzigen existierenden eigentlichen Vektoren 1-Vektoren und 2-Vektoren. Ferner bestimmt jeder 2-Vektor den zu ihm normalen 1-Vektor eindeutig. In der gewöhnlichen Vektoranalysis betrachtet man den 2-Vektor als dem zu ihm

---

1) Alle Verweisungen auf das Werk von Graßmann beziehen sich auf die Ausgabe von 1894 ff. (Gesammelte mathematische und physikalischen Werke: Leipzig, B. G. Teubner).

2) Der Einfachheit halber können wir nur die geraden Vektoren (gerade Linie, gerade Fläche usw.) behandeln, denn wir können jede beliebige in zwei Punkten endende Kurve als äquivalent einer in denselben Punkten endenden geraden Linie und eine in einer ebenen geschlossenen Kurve endende gekrümmte Fläche als äquivalent der ebenen Fläche mit derselben Begrenzung ansehen. Vektoren wie eine gekrümmte Fläche, die von einer nicht in einer Ebene liegenden geschlossenen Kurve begrenzt wird, werden wir hier nicht betrachten.

normalen 1-Vektor von derselben Größe äquivalent und durch ihn ersetzbar, und deshalb arbeitet diese Analysis nur mit 1-Vektoren. Diese Vereinfachung hat gewisse offensichtliche Vorteile, die jedoch größtenteils oberflächlich sind. In manchen Fällen führt sie überdies zu Schwierigkeiten [1]). Jedenfalls müssen wir sie aufgeben, wenn wir zu einem Raume von höherer Dimension übergehen, wo ein 2-Vektor nicht mehr einen 1-Vektor eindeutig bestimmt.

Unsere erste Abweichung von der gewöhnlichen Vektoranalysis wird also darin bestehen, daß wir zwischen Vektoren verschiedener Ordnung unterscheiden. Ein 1-Vektor soll durch einen kleinen Buchstaben in fettem Druck dargestellt werden (z. B. $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{s}$). Ein 2-Vektor soll durch einen großen Buchstaben in fettem Druck dargestellt werden (z. B. $\boldsymbol{A}$, $\boldsymbol{S}$).

Wir wollen ein Koordinatensystem von drei zueinander senkrechten Achsen, x_1, x_2, x_3, betrachten und mit $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\boldsymbol{k}_3$ die drei Einheitsvektoren in diesen drei Richtungen bezeichnen. Wenn die Längen der Komponenten eines 1-Vektors $\boldsymbol{a}$ nach den drei Achsen a_1, a_2, a_3 sind, so ist

$$\boldsymbol{a} = a_1 \boldsymbol{k}_1 + a_2 \boldsymbol{k}_2 + a_3 \boldsymbol{k}_3. \tag{1}$$

Im allgemeinen folgt die Addition und Subtraktion eines 1-Vektors dem Gesetz [2])

$$\boldsymbol{a} \pm \boldsymbol{b} = (a_1 \pm b_1)\boldsymbol{k}_1 + (a_2 \pm b_2)\boldsymbol{k}_2 + (a_3 \pm b_3)\boldsymbol{k}_3. \tag{2}$$

In ähnlicher Weise können wir einen Flächenvektor oder 2-Vektor auf die drei durch x_1, x_2; x_1, x_3; x_2, x_3 bestimmten Koordinatenebenen projizieren. Die Einheits-2-Vektoren in diesen Ebenen wollen wir mit $\boldsymbol{k}_{12}$, $\boldsymbol{k}_{13}$, $\boldsymbol{k}_{23}$ [3]) und die Flächen der Projektionen eines 2-Vektors $\boldsymbol{A}$ mit A_{12}, A_{13}, A_{23} bezeichnen. Dann ist:

---

1) Siehe z. B. die Diskussion über Skalare und Pseudoskalare bei Abraham-Föppl, Theorie der Elektrizität, I, S. 22—23. Wir werden häufig Veranlassung haben, auf dieses grundlegende Werk zu verweisen, das eine ausgezeichnete Darstellung des gangbaren Systems der Vektoranalysis sowie der Elektrizitätstheorie enthält. Alle Verweisungen beziehen sich auf die Ausgabe von 1904 (Leipzig, B. G. Teubner).

2) Die Addition von 1-Vektoren wie von 2-Vektoren wird am besten geometrisch definiert. (Siehe Graßmann, Ausdehnungslehre von 1844, Werke I_1 S. 78.) Die Einführung von Koordinatenachsen bringt ein fremdes Element in die reine Vektoranalysis. Andererseits aber wird sie uns gestatten, die Vektorgleichungen leichter in kartesische Gleichungen zu übersetzen.

3) In diesem Falle weichen wir von unserer Regel ab, nach welcher 2-Vektoren durch große Buchstaben dargestellt werden sollen. Wegen der Indizes kann keine Verwechselung vorkommen.



$$\boldsymbol{A} = A_{12}\boldsymbol{k}_{12} + A_{13}\boldsymbol{k}_{13} + A_{23}\boldsymbol{k}_{23}, \tag{3}$$

$$\boldsymbol{A} \pm \boldsymbol{B} = (A_{12} \pm B_{12})\boldsymbol{k}_{12} + (A_{13} \pm B_{13})\boldsymbol{k}_{13} + (A_{23} \pm B_{23})\boldsymbol{k}_{23}. \tag{4}$$

Wir können weiter dahin übereinkommen, daß

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{k}_{12} &= -\boldsymbol{k}_{21}, \\ \boldsymbol{k}_{13} &= -\boldsymbol{k}_{31}, \\ \boldsymbol{k}_{23} &= -\boldsymbol{k}_{32} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

sein soll, woraus folgt:

$$\left.\begin{aligned} A_{12} &= -A_{21}, \\ A_{13} &= -A_{31}, \\ A_{23} &= -A_{32}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Gerade wie $\boldsymbol{k}_1$ einen Vektor von der Einheit der Länge, $\boldsymbol{k}_{12}$ einen solchen von der Einheit der Fläche darstellt, so wird $\boldsymbol{k}_{123}$ einen solchen von der Einheit des Volumens darstellen. Es ist der Einheits-3-Vektor oder, im dreidimensionalen Raume, der Einheits-Pseudoskalar. Wir wollen die Festsetzung treffen, daß

$$\boldsymbol{k}_{123} = \boldsymbol{k}_{312} = \boldsymbol{k}_{231} = -\boldsymbol{k}_{132} = -\boldsymbol{k}_{213} = -\boldsymbol{k}_{321} \tag{7}$$

sein soll.

Die Gleichungen (5) und (7) lassen sich durch die folgende allgemeine Regel ausdrücken, die wir auch für Räume von höheren Dimensionen annehmen wollen: Eine Vertauschung von irgend zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Indizes eines Einheitsvektors verändert das Vorzeichen des Vektors.

Beim Multiplizieren eines Vektors mit einem Skalar wird seine Größe mit diesem Skalar multipliziert. Die Multiplikation eines Vektors mit einem Skalar gehorcht dem assoziativen, dem kommutativen und dem distributiven Gesetz:

$$m\boldsymbol{a} = ma_1\boldsymbol{k}_1 + ma_2\boldsymbol{k}_2 + ma_3\boldsymbol{k}_3. \tag{8}$$

Bei der Multiplikation eines Vektors mit einem andern sind zwei Arten von Produkten zu unterscheiden, die wir nach dem Vorgange Graßmanns das innere und das äußere Produkt[1]) nennen und folgendermaßen definieren wollen:

Das innere Produkt folgt dem distributiven und dem kommutativen Gesetz. Es ist im allgemeinen ein Vektor, und seine Ordnung ist die Differenz zwischen den Ordnungen der Faktoren. (So ist das innere Produkt zweier 1-Vektoren ein 0-Vektor oder Skalar; das innere Produkt eines 1-Vektors und eines 2-Vektors ist ein 1-Vektor.)

---

1) Die Ausdrücke „Skalarprodukt“ und „Vektorprodukt“ würden in dem vorliegenden System offenbar falsche Bezeichnungen sein.

Das äußere Produkt folgt dem distributiven und dem assoziativen Gesetz. Es ist ein Vektor, dessen Ordnung die Summe der Ordnungen der Faktoren ist. (So ist das äußere Produkt zweier 1-Vektoren ein 2-Vektor; das äußere Produkt eines 1-Vektors und eines 2-Vektors ist ein 3-Vektor, und dieser ist im dreidimensionalen Raume ein Pseudoskalar.)

Das innere Produkt zweier Vektoren wollen wir durch bloßes Nebeneinandersetzen der Vektoren bezeichnen, z. B.: $\boldsymbol{ab}$; $\boldsymbol{AB}$; $\boldsymbol{aA}$.

Das äußere Produkt wollen wir durch ein zwischen zwei Vektoren gesetztes Kreuz[1]) bezeichnen, z. B.: $\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}$; $\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B}$; $\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{A}$.

Da beide Arten von Produkten dem distributiven Gesetze gehorchen, so können sie durch die Regeln für die Multiplikation des einfachen Einheitsvektors vollkommen definiert werden. Die Regeln für die innere Multiplikation sind:

$$\left.\begin{array}{l}
\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_1 = 1,\\
\boldsymbol{k}_{12}\boldsymbol{k}_{12} = 1,\\
\boldsymbol{k}_{123}\boldsymbol{k}_{123} = 1,\\
\boldsymbol{k}_2\boldsymbol{k}_{12} = \boldsymbol{k}_{12}\boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_1,\\
\boldsymbol{k}_3\boldsymbol{k}_{123} = \boldsymbol{k}_{123}\boldsymbol{k}_3 = \boldsymbol{k}_{12},\\
\boldsymbol{k}_{23}\boldsymbol{k}_{123} = \boldsymbol{k}_{123}\boldsymbol{k}_{23} = \boldsymbol{k}_1,\\
\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_2\boldsymbol{k}_1 = 0,\\
\boldsymbol{k}_{12}\boldsymbol{k}_{13} = \boldsymbol{k}_{13}\boldsymbol{k}_{12} = 0,\\
\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{k}_{23} = \boldsymbol{k}_{23}\boldsymbol{k}_1 = 0.
\end{array}\right\} \tag{9}$$

Diese Sätze lassen sich verallgemeinern, und die folgenden Regeln werden in einem Raume von beliebigen Dimensionen auch für gegenseitig aufeinander senkrechte Einheitsvektoren gelten.

Wenn jeder Faktor einen Index hat, den der andere nicht hat, so ist das innere Produkt null.

Das innere Produkt zweier identischer Einheitsvektoren ist gleich der Einheit.

In dem noch übrigen Falle, wo der eine Faktor eine höhere Ordnung hat als der andere, müssen die Indizes des ersteren umgestellt werden, bis die rechts auftretenden Indizes dieselben sind und in der-

---

1) Dieses Symbol für das äußere Produkt wird von Gibbs und seinen Nachfolgern angewandt (siehe Gibbs, Collected Papers; Wilson-Gibbs, Vector Analysis; Coffin, Vector Analysis) und hat mehrere Vorzüge vor den unbequemeren eckigen Klammern [$\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$], die vielfach Anwendung finden, um das äußere Produkt auszudrücken. Die Klammern sind von Graßmann angewandt worden, hatten aber eine weit allgemeinere Bedeutung als das oben definierte Produkt. (Ausdehnungslehre von 1862, Werke I_2, S. 28.)

selben Reihenfolge stehen wie in dem Faktor von niedrigerer Ordnung. Diese gemeinsamen Indizes werden dann gestrichen, und ein Einheitsvektor mit den übrigbleibenden Indizes in der Reihenfolge, in der sie stehen, bildet das innere Produkt. Also beispielsweise:

$$\boldsymbol{k}_{13}\boldsymbol{k}_{123} = -\boldsymbol{k}_{13}\boldsymbol{k}_{213} = -\boldsymbol{k}_2.$$

Auf Grund dieser Regeln erhalten wir ohne weiteres die Gleichungen:

$$\boldsymbol{a}\boldsymbol{b} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3, \tag{10}$$

$$\boldsymbol{a}\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}^2 = a_1{}^2 + a_2{}^2 + a_3{}^2, \tag{11}$$

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{B} = A_1 B_1 + A_2 B_2 + A_3 B_3. \tag{12}$$

Diese Produkte sind Skalare. Dagegen ist das Produkt $\boldsymbol{a}\boldsymbol{A}$ ein 1-Vektor, der in der Ebene $\boldsymbol{A}$ liegt und senkrecht auf der Projektion von $\boldsymbol{a}$ auf $\boldsymbol{A}$ steht, nämlich:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{a}\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{a} = (A_{12}a_2 + A_{13}a_3)\boldsymbol{k}_1 + (A_{21}a_1 + A_{23}a_3)\boldsymbol{k}_2 \\ + (A_{31}a_1 + A_{32}a_2)\boldsymbol{k}_3.\end{aligned} \tag{13}$$

Schließlich ist das Produkt aus einem Pseudoskalar und einem 1-Vektor ein dazu senkrechter 2-Vektor, das Produkt aus einem Pseudoskalar und einem 2-Vektor ist ein dazu senkrechter 1-Vektor, wobei das Produkt in jedem Falle eine Größe gleich dem Produkt aus den Größen der Faktoren hat.

Die Regeln für die äußere Multiplikation lassen sich gleichfalls in der Weise aufstellen, daß man die Regeln für die Einheitsvektoren aufstellt:

$$\left.\begin{aligned}
&\boldsymbol{k}_1 \times \boldsymbol{k}_2 = \boldsymbol{k}_{12},\\
&\boldsymbol{k}_1 \times \boldsymbol{k}_{23} = \boldsymbol{k}_{12} \times \boldsymbol{k}_3 = \boldsymbol{k}_{123},\\
&\boldsymbol{k}_1 \times \boldsymbol{k}_1 = 0,\\
&\boldsymbol{k}_1 \times \boldsymbol{k}_{12} = 0,\\
&\boldsymbol{k}_{12} \times \boldsymbol{k}_{12} = 0,\\
&\boldsymbol{k}_{12} \times \boldsymbol{k}_{13} = 0,\\
&\boldsymbol{k}_1 \times \boldsymbol{k}_{123} = 0,\\
&\boldsymbol{k}_{12} \times \boldsymbol{k}_{123} = 0,\\
&\boldsymbol{k}_{123} \times \boldsymbol{k}_{123} = 0.
\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Diese Sätze lassen sich verallgemeinern, und die folgenden Regeln werden auch für wechselseitig aufeinander senkrechte Einheitsvektoren in einem Raume von beliebigen Dimensionen gelten:

Wenn zwei Einheitsvektoren einen Index gemeinsam haben, so ist ihr äußeres Produkt null.

In allen übrigen Fällen ist das äußere Produkt ein Einheitsvektor, der sämtliche Indizes der beiden Faktoren in der Reihenfolge besitzt, in der sie in den Faktoren auftreten.

Auf Grund der Regeln[1]) erhalten wir die Gleichungen

$$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{a} = 0, \tag{15}$$

$$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} = -\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{a} = (a_1 b_2 - a_2 b_1)\boldsymbol{k}_{12} + (a_1 b_3 - a_3 b_1)\boldsymbol{k}_{13} + (a_2 b_3 - a_3 b_2)\boldsymbol{k}_{23}, \tag{16}$$

$$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{A} = \boldsymbol{A} \times \boldsymbol{a} = (a_1 A_{23} + a_2 A_{31} + a_3 A_{12})\boldsymbol{k}_{123}. \tag{17}$$

Wenn man den 2-Vektor in Gleichung (17) als ein Produkt zweier 1-Vektoren, $\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}$, ausdrückt, so geht diese Gleichung über in die Gleichung

$$\boldsymbol{a} \times (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) \times \boldsymbol{c} = \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c} = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix} \boldsymbol{k}_{123} \tag{18}$$

und

$$\boldsymbol{a} \times (\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) = 0. \tag{18 a}$$

Wir sehen somit, daß $\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}$ das Parallelogramm darstellt, das durch $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{b}$ bestimmt wird, und daß $\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}$ das Parallelepiped darstellt, das durch $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$ und $\boldsymbol{c}$ bestimmt wird.

Es ist wichtig, hier nochmals Gleichung (13) zu schreiben und dabei $\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}$ an Stelle von $\boldsymbol{A}$ zu benutzen. Durch Entwicklung und Umstellung der Glieder erhält man:

$$\boldsymbol{a} \times (\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}) = \boldsymbol{a}\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}\,{}^{2)} = (\boldsymbol{a}\boldsymbol{c})\,\boldsymbol{b} - (\boldsymbol{a}\boldsymbol{b})\,\boldsymbol{c}. \tag{19}$$

Diese Gleichungen (18) und (19) verdienen besondere Aufmerksamkeit. Sie zeigen nämlich den einzigen wesentlichen Unterschied zwischen unserem System und dem gewöhnlichen System der Vektoranalysis. Die beiden Systeme liefern dasselbe Ergebnis für die äußere Multiplikation zweier 1-Vektoren und für das innere Produkt zweier 1-Vektoren oder zweier 2-Vektoren. Aber die Bedeutungen des äußeren und des inneren Produktes von $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}$ sind in den beiden Systemen gerade vertauscht.

Schließlich finden wir auf Grund unserer Regeln für Einheitsvektoren das äußere Produkt zweier 2-Vektoren:

$$\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B} = 0. \tag{20}$$

---

1) Die hier angeführten Regeln sind etwas sehr reichlich. Beispielsweise reicht das distributive Gesetz im Verein mit der Gleichung

$$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{a} = 0$$

allein hin, um zu beweisen, daß

$$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} = -\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{a}$$

ist, denn es ist

$$(\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b}) \times (\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b}) = 0 = \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{b} + \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} + \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{a} = \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} + \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{a}.$$

Siehe Graßmann, Ausdehnungslehre von 1844, S. 87.

2) Die Klammern kann man einfach aus dem Grunde fortlassen, weil $(\boldsymbol{a}\boldsymbol{b}) \times \boldsymbol{c}$ keine Bedeutung hat.

Nach unserem allgemeinen Prinzip muß das äußere Produkt in diesem Falle die Ordnung $2 + 2$ haben, und ein 4-Vektor kann in einem dreidimensionalen Raume nicht vorhanden sein [1]).

Das innere Produkt von $(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})$ und $(\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d})$ kann man auf Grund der vorstehenden Gleichungen erhalten, und man kann zeigen, daß es dasselbe ist wie in der gewöhnlichen Vektoranalysis:

$$(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})(\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d}) = (\boldsymbol{a}\boldsymbol{c})(\boldsymbol{b}\boldsymbol{d}) - (\boldsymbol{b}\boldsymbol{c})(\boldsymbol{a}\boldsymbol{d}). \tag{21}$$

Den Differentialoperator ∇ („del") können wir in der üblichen Weise definieren, nämlich als

$$\nabla = \boldsymbol{k}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \boldsymbol{k}_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \boldsymbol{k}_3 \frac{\partial}{\partial x_3}. \tag{22}$$

Da der Skalaroperator $\frac{\partial}{\partial x}$, auf eine einzige Variable angewandt, als eine algebraische Größe behandelt werden kann, so kann der Operator ∇ formal als ein 1-Vektor behandelt werden, und wir können eine Anzahl wichtiger Gleichungen ableiten, wenn wir in die vorstehenden Gleichungen ∇ für $\boldsymbol{a}$ oder $\boldsymbol{b}$ einsetzen. So erhalten wir aus Gleichung (8) von dem Skalar φ die als Gradient von φ bekannte Funktion

$$\nabla \varphi = \boldsymbol{k}_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + \boldsymbol{k}_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} + \boldsymbol{k}_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x_3}. \tag{23}$$

Durch Kombination mit einem 1-Vektor durch innere und äußere Multiplikation erhalten wir aus den Gleichungen (10) und (16) die als Divergenz und Curl bezeichneten Funktionen, nämlich

$$\nabla \boldsymbol{a} = \frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3} \tag{24}$$

1) In der gewöhnlichen Vektoranalysis legt man dem äußeren Produkt von $(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})$ und $(\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d})$ eine Bedeutung bei. Es stellt einen Vektor dar, der durch die Schnittlinie der Flächen $\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}$ und $\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d}$ bestimmt wird. Wir haben gesehen, daß im n-dimensionalen Raume ein n-Vektor einige Eigenschaften eines Skalars oder eines Vektors von der Ordnung $n - n$ hat. Somit können wir unsere Multiplikationsregeln dahin abändern, daß das Produkt eines p-Vektors und eines q-Vektors, wenn $p + q > n$ ist, ein Vektor von der Ordnung $p + q - n$ ist. Ein solches Produkt, das **Graßmann** ein „regressives" nennt, wird nach einer neuen Gruppe von Regeln gebildet und wird am besten als eine neue Art eines Produktes angesehen, die von den regulären oder „progressiven" äußeren Produkten gänzlich verschieden ist. In dem hier beschriebenen System ist es möglich, die Einführung dieser neuen Art von Produkten zu vermeiden. So ist

$$((\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})\, \boldsymbol{k}_{123}) \times ((\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d})\, \boldsymbol{k}_{123}) = \boldsymbol{e}\, \boldsymbol{k}_{123},$$

wo $\boldsymbol{e}$ der 1-Vektor ist, den man in der gewöhnlichen Vektoranalysis als das äußere Produkt von $(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})$ und $(\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d})$ erhält.

bzw.

$$\nabla \times \boldsymbol{a} = \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2}\right)\boldsymbol{k}_{12} + \left(\frac{\partial a_3}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_3}\right)\boldsymbol{k}_{13} + \left(\frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3}\right)\boldsymbol{k}_{23}. \tag{25}$$

Offenbar ist $\nabla \varphi$ ein 1-Vektor, $\nabla \boldsymbol{a}$ ein Skalar, und $\nabla \times \boldsymbol{a}$ ein 2-Vektor.

Auf Grund der Gleichungen (13) und (17) können wir Ausdrücke für $\nabla \boldsymbol{A}$ (einen 1-Vektor) und $\nabla \times \boldsymbol{A}$ (einen 3-Vektor oder Pseudoskalar) schreiben:

$$\nabla \boldsymbol{A} = \left(\frac{\partial A_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial A_{13}}{\partial x_3}\right)\boldsymbol{k}_1 + \left(\frac{\partial A_{21}}{\partial x_1} + \frac{\partial A_{23}}{\partial x_3}\right)\boldsymbol{k}_2 + \left(\frac{\partial A_{31}}{\partial x_1} + \frac{\partial A_{32}}{\partial x_2}\right)\boldsymbol{k}_3 \tag{26}$$

bzw.

$$\nabla \times \boldsymbol{A} = \left(\frac{\partial A_{23}}{\partial x_1} + \frac{\partial A_{31}}{\partial x_2} + \frac{\partial A_{12}}{\partial x_3}\right)\boldsymbol{k}_{123}. \tag{27}$$

Wenn die mit ∇ behandelte Größe zwei oder mehr Variable enthält, so kann man sie nach ihren Komponenten entwickeln, und diese Skalargrößen lassen sich dann in gewöhnlicher Weise differentiieren. Auf diese Weise erhalten wir Gleichungen wie die nachstehenden:

$$\nabla (\varphi \boldsymbol{a}) = \varphi (\nabla \boldsymbol{a}) + \boldsymbol{a} (\nabla \varphi), \tag{28}$$

$$\nabla \times (\varphi \boldsymbol{a}) = \varphi (\nabla \times \boldsymbol{a}) + (\nabla \varphi) \times \boldsymbol{a}, \tag{29}$$

$$\nabla \times (\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) = \boldsymbol{b} \times (\nabla \times \boldsymbol{a}) - \boldsymbol{a} \times (\nabla \times \boldsymbol{b}). \tag{30}$$

Nach den vorstehenden Regeln kann man aus ∇ neue Operatoren bilden, wie $\boldsymbol{a}\nabla$, $\boldsymbol{A}\nabla$ und $\nabla\nabla$ oder ∇^2, die man an jedem Skalar oder Vektor anwenden kann. Der letztgenannte Operator ist der bekannte Laplacesche Operator und läßt sich offenbar nach Gleichung (11) folgendermaßen entwickeln:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}. \tag{31}$$

Andere Operationen, die ∇ zweimal enthalten, sind $\nabla (\nabla \boldsymbol{a})$ und $\nabla (\nabla \times \boldsymbol{a})$ oder $\nabla \nabla \times \boldsymbol{a}$.

Diese Größen hängen durch einige wichtige Gleichungen miteinander zusammen, die wir erhalten können, wenn wir nach Maßgabe der Gleichungen (13), (23) und (10) entwickeln, nämlich:

$$\nabla \nabla \times \boldsymbol{a} = \nabla (\nabla \boldsymbol{a}) - \nabla^2 \boldsymbol{a}. \tag{32}$$

---

1) Gleich anderen Vektorgrößen und Operatoren kann man ∇ einfach ohne Bezugnahme auf Koordinaten definieren. Siehe beispielsweise Wilson, Bull. Amer. Math. Soc. (2) **16**, 415, 1910.

Schließlich erhalten wir aus den Gleichungen (18a) und (15) die wichtigen Identitäten

$$\nabla \times (\nabla \times \boldsymbol{a}) = 0 \qquad (33)$$

und

$$\nabla \times (\nabla \varphi) = 0. \qquad (34)$$

Die Gleichungen (32), (33) und (34) sind augenscheinlich äquivalent den bekannten Gleichungen [1])

$$\operatorname{curl}^2 \boldsymbol{a} = \operatorname{grad} (\operatorname{div} \boldsymbol{a}) - \nabla^2 \boldsymbol{a},$$
$$\operatorname{div} \operatorname{curl} \boldsymbol{a} = 0,$$
$$\operatorname{curl} \operatorname{grad} \varphi = 0.$$

Hier weichen unsere Gleichungen, wie auch sonst, von den allgemein gebräuchlichen ab, so oft das Produkt eines 1-Vektors und eines 2-Vektors in Frage kommt.

Die vierdimensionale Vektoranalysis.

Ich habe im vorigen Abschnitt das revidierte System der dreidimensionalen Vektoranalysis aus dem Grunde ziemlich ausführlich durchgearbeitet, weil die dort angewandten Methoden ohne jede Änderung bei der Entwicklung der Vektoranalysis eines Raumes von höheren Dimensionen benutzt werden können.

Wir wollen einen vierdimensionalen Raum betrachten, in dem irgend zwei Punkte eine gerade Linie eindeutig bestimmen, irgend drei nicht in einer Linie liegende Punkte eine Ebene eindeutig bestimmen, und irgend vier nicht in einer Ebene liegende Punkte einen geraden oder euklidischen 3-Raum eindeutig bestimmen. Diesen Raum können wir einen euklidischen vierdimensionalen Raum nennen.

In einem solchen Raume wollen wir vier aufeinander wechselseitig senkrechte Koordinatenachsen, x_1, x_2, x_3, x_4, konstruieren. Die 1-Vektoren von der Einheit der Länge in diesen vier Richtungen können wir $\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_3, \boldsymbol{k}_4$ nennen. Jedes Achsenpaar bestimmt eine Ebene, somit entstehen sechs Koordinatenebenen. Die zu diesen Ebenen parallelen 2-Vektoren von der Einheit der Fläche können wir $\boldsymbol{k}_{12}, \boldsymbol{k}_{13}, \boldsymbol{k}_{14}, \boldsymbol{k}_{23}, \boldsymbol{k}_{24}, \boldsymbol{k}_{34}$ nennen. Diese sechs Ebenen stehen wechselseitig aufeinander senkrecht. Weiter steht die Ebene $\boldsymbol{k}_{12}$ vollkommen senkrecht auf der Ebene $\boldsymbol{k}_{34}$, in dem Sinne, daß jede einzelne Linie in $\boldsymbol{k}_{12}$ auf jeder einzelnen Linie in $\boldsymbol{k}_{34}$ senkrecht steht. Dasselbe gilt für die Paare $\boldsymbol{k}_{23}, \boldsymbol{k}_{14}$ und $\boldsymbol{k}_{13}, \boldsymbol{k}_{24}$.

Jede Gruppe von 3-Achsen bestimmt einen geraden 3-Raum, und

1) Abraham-Föppl, I, Gleichungen (95), (94), (91a).

die vier auf diese Weise bestimmten Koordinaten-3-Räume können durch die Einheits-3-Vektoren $\boldsymbol{k}_{123}$, $\boldsymbol{k}_{124}$, $\boldsymbol{k}_{134}$, $\boldsymbol{k}_{234}$ dargestellt werden. Schließlich bestimmen alle vier Achsen zusammen den Einheits-4-Vektor oder Pseudoskalar $\boldsymbol{k}_{1234}$.

Ein 1-Vektor läßt sich darstellen als die Summe seiner Projektionen auf die vier Achsen:

$$\boldsymbol{a} = a_1 \boldsymbol{k}_1 + a_2 \boldsymbol{k}_2 + a_3 \boldsymbol{k}_3 + a_4 \boldsymbol{k}_4 . \tag{35}$$

Ein 2-Vektor läßt sich darstellen als die Summe seiner Projektionen auf die sechs Koordinatenebenen:

$$\boldsymbol{A} = A_{12} \boldsymbol{k}_{12} + A_{13} \boldsymbol{k}_{13} + A_{14} \boldsymbol{k}_{14} + A_{23} \boldsymbol{k}_{23} + A_{24} \boldsymbol{k}_{24} + A_{34} \boldsymbol{k}_{34} . \tag{36}$$

Ein 3-Vektor läßt sich ebenfalls darstellen als die Summe seiner Projektionen auf die Koordinaten-3-Räume [1]).

Die Addition und die Subtraktion von Vektoren gehorchen denselben Regeln wie bei drei Dimensionen (Gleichungen (2) und (4)). Ferner sind beide Formen der Multiplikation vollkommen definiert durch das distributive Gesetz und durch die bereits angegebenen Regeln für die Umstellung der Indizes und für die innere und die äußere Multiplikation von Einheitsvektoren. Wir können daher eine große Anzahl von Gleichungen ohne weiteres hinschreiben. Einige der wichtigeren unter ihnen sind die folgenden:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B} = \boldsymbol{B} \times \boldsymbol{A} = (A_{12} B_{34} + A_{13} B_{24} + A_{14} B_{23} + A_{23} B_{14} \\ + A_{24} B_{13} + A_{34} B_{12}) \boldsymbol{k}_{1234} , \end{aligned} \tag{37}$$

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a} \times \boldsymbol{A} = \boldsymbol{A} \times \boldsymbol{a} = (a_1 A_{23} + a_2 A_{31} + a_3 A_{12}) \boldsymbol{k}_{123} \\ + (a_1 A_{24} + a_2 A_{41} + a_4 A_{12}) \boldsymbol{k}_{124} + (a_1 A_{34} + a_3 A_{41} + a_4 A_{13}) \boldsymbol{k}_{134} \\ + (a_2 A_{34} + a_3 A_{42} + a_4 A_{23}) \boldsymbol{k}_{234} , \end{aligned} \tag{38}$$

$$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} = (a_1 b_2 - a_2 b_1) \boldsymbol{k}_{12} + (a_1 b_3 - a_3 b_1) \boldsymbol{k}_{13} + \cdots , \tag{39}$$

$$\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{a} = 0 . \tag{40}$$

Auch hier stellt offenbar $\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}$ das Parallelogramm dar, das durch $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{b}$ bestimmt wird; ebenso wird $\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}$ ein Parallelepiped und $\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d}$ eine parallele vierdimensionale Figur darstellen. Es ist sehr wichtig, zu beachten, daß sich für alle unsere vierdimensionalen Vektorgleichungen einfache geometrische Definitionen geben lassen, und daß sie vollkommen Gültigkeit behalten, einerlei, welche Gruppe von Koordinatenachsen wir willkürlich wählen.

Einige der wichtigeren inneren Produkte sind folgende:

$$\boldsymbol{ab} = \boldsymbol{ba} = a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3 + a_4 b_4 , \tag{41}$$

---

1) Wir werden in dieser Arbeit die 3-Vektoren nicht genügend häufig anwenden, um die Einführung eines besonderen Symbols für sie zu rechtfertigen.

$$\boldsymbol{A}\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}\boldsymbol{A} = A_{12}B_{12} + A_{13}B_{13} + A_{14}B_{14} + A_{23}B_{23} + A_{24}B_{24} + A_{34}B_{34}, \tag{42}$$

$$\boldsymbol{a}\boldsymbol{A} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{a} = (A_{12}a_2 + A_{13}a_3 + A_{14}a_4)\boldsymbol{k}_1 + (A_{21}a_1 + A_{23}a_3 + A_{24}a_4)\boldsymbol{k}_2 + \cdots, \tag{43}$$

$$(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})(\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d}) = (\boldsymbol{a}\boldsymbol{c})(\boldsymbol{b}\boldsymbol{d}) - (\boldsymbol{b}\boldsymbol{c})(\boldsymbol{a}\boldsymbol{d}), \tag{44}$$

$$\boldsymbol{a}(\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{a}\boldsymbol{c})\boldsymbol{b} - (\boldsymbol{a}\boldsymbol{b})\boldsymbol{c}. \tag{45}$$

Dieses letzte Produkt ist ein in der Ebene $\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c}$ liegender und auf der Projektion von $\boldsymbol{a}$ auf diese Ebene senkrecht stehender 1-Vektor. Ebenso ist $\boldsymbol{a}(\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d})$ ein in dem 3-Raume $\boldsymbol{b} \times \boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d}$ liegender und auf der Projektion von $\boldsymbol{a}$ auf diesen 3-Raum senkrecht stehender 2-Vektor. $(\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b})(\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d} \times \boldsymbol{e})$ ist ein in dem 3-Raume $\boldsymbol{c} \times \boldsymbol{d} \times \boldsymbol{e}$ liegender und auf der Projektion von $\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}$ auf diesen 3-Raum senkrecht stehender 1-Vektor.

Das innere Produkt irgendeines Vektors mit dem Einheits-Pseudoskalar, $\boldsymbol{k}_{1234}$, ist ein anderer Vektor von derselben Größe, der als sein Komplement bezeichnet werden kann. Das Komplement eines Skalars ist ein Pseudoskalar, und umgekehrt. Das Komplement eines 1-Vektors ist ein auf ihm senkrecht stehender 3-Vektor, und umgekehrt. Das Komplement eines 2-Vektors ist der zu ihm vollkommen senkrechte 2-Vektor. In der gegenwärtig gebräuchlichen Vektoranalysis ist es üblich, einen Vektor mit seinem Komplement zu identifizieren, und das tut auch Abraham[1]) in der Arbeit, in der er von der vierdimensionalen Vektoranalysis Gebrauch macht. In unserer vorliegenden Analysis können wir durch diesen Schritt, der viele Verwirrung anrichten kann, keinen Vorteil erzielen.

Wie bei drei Dimensionen können wir einen Differentialoperator, der die Form eines 1-Vektors hat, folgendermaßen definieren:

$$\Diamond = \boldsymbol{k}_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + \boldsymbol{k}_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + \boldsymbol{k}_3 \frac{\partial}{\partial x_3} + \boldsymbol{k}_4 \frac{\partial}{\partial x_4} \text{ [2])}. \tag{46}$$

Dieser Operator $\Diamond$ (lies „quad") kann wie ein einfacher Vektor behandelt werden, und zwar unter denselben Bedingungen wie ∇. Wir erhalten somit eine Anzahl wichtiger Gleichungen, wie die folgenden:

$$\Diamond \varphi = \boldsymbol{k}_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + \boldsymbol{k}_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} + \boldsymbol{k}_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} + \boldsymbol{k}_4 \frac{\partial \varphi}{\partial x_4}, \tag{47}$$

---

1) Abraham, a. a. O.

2) Der Operator $\Diamond$ hat dieselben Skalarkomponenten wie der von Minkowski benutzte Operator lor.

$$\Diamond \boldsymbol{a} = \frac{\partial a_1}{\partial x_1} + \frac{\partial a_2}{\partial x_2} + \frac{\partial a_3}{\partial x_3} + \frac{\partial a_4}{\partial x_4}, \tag{48}$$

$$\Diamond \times \boldsymbol{a} = \left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2}\right)\boldsymbol{k}_{12} + \left(\frac{\partial a_3}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_3}\right)\boldsymbol{k}_{13} + \cdots \tag{49}$$

Diese drei Ausdrücke entsprechen dem Gradienten, der Divergenz und dem Curl in der dreidimensionalen Analysis. Wir können $\Diamond$ auch auf Vektoren höherer Ordnung anwenden, beispielsweise, nach (43) und (38),

$$\begin{aligned} \Diamond \boldsymbol{A} = &\left(\frac{\partial A_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial A_{13}}{\partial x_3} + \frac{\partial A_{14}}{\partial x_4}\right)\boldsymbol{k}_1 \\ &+ \left(\frac{\partial A_{21}}{\partial x_1} + \frac{\partial A_{23}}{\partial x_3} + \frac{\partial A_{24}}{\partial x_4}\right)\boldsymbol{k}_2 + \cdots, \end{aligned} \tag{50}$$

$$\Diamond \times \boldsymbol{A} = \left(\frac{\partial A_{23}}{\partial x_1} + \frac{\partial A_{31}}{\partial x_2} + \frac{\partial A_{12}}{\partial x_3}\right)\boldsymbol{k}_{123} + \cdots \tag{51}$$

Wir können andere Operatoren bilden, wie $\boldsymbol{A}\Diamond$, einen 1-Vektor-operator, und die skalaren Operatoren $\boldsymbol{a}\Diamond$ und $\Diamond^2$. Der letztgenannte Operator ist der überaus wichtige Operator, den Lorentz in einem Spezialfalle den d'Alembertschen Operator nennt:

$$\Diamond^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_1^{\,2}} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^{\,2}} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^{\,2}} + \frac{\partial^2}{\partial x_4^{\,2}}. \tag{52}$$

Jeder dieser Operatoren läßt sich auf einen Skalar oder auf einen Vektor von beliebiger Ordnung anwenden.

Zwei weitere wichtige Operationen sind mit $\Diamond^2$ durch die der Gleichung (32) analoge Formel

$$\Diamond\left(\Diamond \times \boldsymbol{a}\right) = \Diamond\Diamond \times \boldsymbol{a} = \Diamond\left(\Diamond \boldsymbol{a}\right) - \Diamond^2 \boldsymbol{a} \tag{53}$$

verbunden. Wir haben hier auch zwei wichtige Identitäten:

$$\Diamond \times \left(\Diamond \times \boldsymbol{a}\right) = 0, \tag{54}$$

$$\Diamond \times \left(\Diamond \varphi\right) = 0. \tag{55}$$

Auf demselben Wege, auf dem wir die Gleichungen (28), (29), (30) erhalten haben, finden wir:

$$\Diamond (\varphi \boldsymbol{a}) = \varphi \Diamond \boldsymbol{a} + \boldsymbol{a}\left(\Diamond \varphi\right), \tag{56}$$

$$\Diamond \times (\varphi \boldsymbol{a}) = \varphi\left(\Diamond \times \boldsymbol{a}\right) + \left(\Diamond \varphi\right) \times \boldsymbol{a}, \tag{57}$$

$$\diamond \times (\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{b}) = \boldsymbol{b} \times \left(\diamond \times \boldsymbol{a}\right) - \boldsymbol{a} \times \left(\diamond \times \boldsymbol{b}\right). \quad (58)$$

Diese Gleichungen werden zur Genüge erkennen lassen, wie bequem die verallgemeinerte Vektoranalysis des vorigen Abschnitts auf einen Raum von beliebigen Dimensionen Anwendung finden kann.

Einige Anwendungen der vierdimensionalen Vektoranalysis auf die Elektrizitätstheorie.

Das Relativitätsprinzip läßt sich in der Deutung, die ihm Minkowski gegeben hat, in den Satz zusammenfassen [1]), daß ein euklidischer vierdimensionaler Raum durch die Koordinaten x, y, z und ict bestimmt wird, wo i die imaginäre Einheit, $\sqrt{-1}$, und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Die ganze Bewegungslehre ist nur die Geometrie dieses vierdimensionalen Raumes. Wie Minkowski selbst gezeigt hat, gibt es kein Gebiet, auf dem diese neue Auffassung fruchtbarer ist als in der Lehre von der Elektrizität und vom Magnetismus.

Wir wollen ein System betrachten, das aus elektrischen Ladungen besteht, die sich im freien Raume bewegen. Die Dichte der Ladung in irgendeinem Punkte können wir in elektromagnetischen Einheiten mit $\frac{\varrho}{c}$ bezeichnen, und wenn wir dann die Geschwindigkeit der Ladung $\boldsymbol{v}$ nennen, so stellt $\frac{\varrho}{c}\boldsymbol{v}$ die Stromdichte in einem Punkte dar. Dieser 1-Vektor $\frac{\varrho}{c}\boldsymbol{v}$ liegt ganz in dem 3-Raum x, y, z.

Nach dem Vorgange Minkowskis können wir einen 1-Vektor $\boldsymbol{q}$ in dem Raume x, y, z, ict (oder x_1, x_2, x_3, x_4), dessen Projektion auf den 3-Raum $\frac{\varrho}{c}\boldsymbol{v}$, und dessen Skalarkomponente in der Richtung der x_4- (oder ict-) Achse $i\varrho$ ist, entsprechend der Gleichung

$$\boldsymbol{q} = \frac{\varrho}{c}\boldsymbol{v} + i\varrho \boldsymbol{k}_4, \quad (59)$$

oder

$$\boldsymbol{q} = \frac{\varrho}{c} v_1 \boldsymbol{k}_1 + \frac{\varrho}{c} v_2 \boldsymbol{k}_2 + \frac{\varrho}{c} v_3 \boldsymbol{k}_3 + i\varrho \boldsymbol{k}_4 \quad (60)$$

definieren. Weiter wird es zweckmäßig erscheinen, auf Grund der

1) Dieser Satz unterliegt gewissen Einschränkungen, die wir nicht erörtern wollen.

elektrischen Kraft $\boldsymbol{e}$ und der magnetischen Kraft $\boldsymbol{h}$ zwei neue 2-Vektoren $\boldsymbol{E}$ und $\boldsymbol{H}$ durch die Gleichungen[1]

$$\boldsymbol{E} = -i\boldsymbol{e} \times \boldsymbol{k}_4 \tag{61}$$

und

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{h}\boldsymbol{k}_{123} \tag{62}$$

zu definieren. $\boldsymbol{H}$ ist der zu $\boldsymbol{h}$ komplementäre 2-Vektor in dem 3-Raume x, y, z. Auf Grund dieser Definitionen erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} H_{12} &= h_3, \\ H_{23} &= h_1, \\ H_{31} &= h_2; \\ E_{14} &= ie_1, \\ E_{24} &= ie_2, \\ E_{34} &= ie_3. \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Durch $\boldsymbol{H}$ und $\boldsymbol{e}$ können wir das Vektorpotential $\boldsymbol{a}$ und das Skalarpotential φ mittels der bekannten Gleichungen

$$\boldsymbol{H} = \nabla \times \boldsymbol{a} \tag{65}$$

und

$$-\boldsymbol{e} = \nabla \varphi + \frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial t} \tag{66}$$

definieren[2].

Schließlich wollen wir einen neuen 1-Vektor $\boldsymbol{m}$ durch die Gleichung

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{a} + i\varphi \boldsymbol{k}_4 \tag{67}$$

oder

$$\boldsymbol{m} = a_1 \boldsymbol{k}_1 + a_2 \boldsymbol{k}_2 + a_3 \boldsymbol{k}_3 + i\varphi \boldsymbol{k}_4 \tag{68}$$

definieren. $\boldsymbol{m}$ ist also ein Vektor, dessen Projektion auf den 3-Raum x, y, z das Vektorpotential, und dessen Skalarkomponente in der Richtung ict das mit $\sqrt{-1}$ multiplizierte Skalarpotential ist.

Wir wollen $\boldsymbol{m}$ den **fundamentalen elektromagnetischen 1-Vektor** nennen und wollen dartun, daß sowohl die vier wichtigen Feldgleichungen von Maxwell und Lorentz, als auch andere bekannte Gleichungen sämtlich in der überraschend einfachen Formel

$$\Diamond\Diamond \times \boldsymbol{m} = \boldsymbol{q} \tag{69}$$

enthalten sind. Außer dieser Gleichung, welche die experimentellen Tatsachen ausspricht, erhalten wir noch aus (54) die wichtige Identität

---

1) Vergleiche in diesem Zusammenhange die Diskussion von $\boldsymbol{e}$ als einem „polaren" Vektor und von $\boldsymbol{h}$ als einem „axialen" Vektor bei Abraham-Föppl (I, S. 243).

2) Diese Definition ist offenbar nicht vollständig, denn $\boldsymbol{a}$ und φ sind aus $\boldsymbol{H}$ und $\boldsymbol{e}$ durch ein Integrationsverfahren abgeleitet. Wir werden auf diesen Punkt noch zurückkommen.

$$\diamond \times \diamond \times \boldsymbol{m} = 0. \tag{70}$$

Die Größe $\diamond \times \boldsymbol{m}$, die wir den vierdimensionalen Curl von $\boldsymbol{m}$ nennen können, ist der **fundamentale elektromagnetische 2-Vektor**[1]). Wir wollen dieser Größe das Symbol $\boldsymbol{M}$ geben:

$$\diamond \times \boldsymbol{m} = \boldsymbol{M}. \tag{71}$$

Die Entwicklung von $\diamond \times \boldsymbol{m}$ nach der Gleichung (49) ergibt:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{M} = \boldsymbol{k}_{12}\left(\frac{\partial a_2}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_2}\right) + \boldsymbol{k}_{13}\left(\frac{\partial a_3}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_3}\right) + \boldsymbol{k}_{23}\left(\frac{\partial a_3}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_3}\right) \\ + \boldsymbol{k}_{14}\left(\frac{\partial i\varphi}{\partial x_1} - \frac{\partial a_1}{\partial x_4}\right) + \boldsymbol{k}_{24}\left(\frac{\partial i\varphi}{\partial x_2} - \frac{\partial a_2}{\partial x_4}\right) + \boldsymbol{k}_{34}\left(\frac{\partial i\varphi}{\partial x_3} - \frac{\partial a_3}{\partial x_4}\right).\end{aligned} \tag{72}$$

Die drei ersten Glieder sind offenbar gleich dem Curl von $\boldsymbol{a}$; die drei letzten lassen sich auf die Form

$$\left(i\boldsymbol{k}_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x_1} + i\boldsymbol{k}_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x_2} + i\boldsymbol{k}_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x_3} - \frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial x_4}\right) \times \boldsymbol{k}_4$$

bringen. Wenn wir weiter Glieder zusammenfassen und ict für x_4 schreiben, so ergibt sich:

$$i\left(\nabla \varphi + \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial t}\right) \times \boldsymbol{k}_4.$$

Folglich ist:

$$\boldsymbol{M} = \nabla \times \boldsymbol{a} + i\left(\nabla \varphi + \frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{a}}{\partial t}\right) \times \boldsymbol{k}_4, \tag{73}$$

und demnach auf Grund der Gleichungen (61), (65) und (66):

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{H} + \boldsymbol{E}. \tag{74}$$

Diese Gleichung gibt eine bessere Vorstellung von der physikalischen Bedeutung des 2-Vektors $\diamond \times \boldsymbol{m}$ oder $\boldsymbol{M}$. $\boldsymbol{H}$ ist ein 2-Vektor, der ganz in dem 3-Raume x, y, z liegt. $\boldsymbol{E}$ ist ein 2-Vektor, der auf dem 3-Raume x, y, z senkrecht steht und in einer durch die 1-Vektoren $\boldsymbol{e}$ und $\boldsymbol{k}_4$ bestimmten Ebene liegt. Wir können daher schreiben:

$$\begin{aligned}\boldsymbol{M} = M_{12}\boldsymbol{k}_{12} + M_{13}\boldsymbol{k}_{13} + M_{23}\boldsymbol{k}_{23} + M_{14}\boldsymbol{k}_{14} \\ + M_{24}\boldsymbol{k}_{24} + M_{34}\boldsymbol{k}_{34} = H_{12}\boldsymbol{k}_{12} + H_{13}\boldsymbol{k}_{13} + H_{23}\boldsymbol{k}_{23} \\ + E_{14}\boldsymbol{k}_{14} + E_{24}\boldsymbol{k}_{24} + E_{34}\boldsymbol{k}_{34}.\end{aligned} \tag{75}$$

Auf Grund unserer Grundgleichung (69) erhalten wir

$$\diamond \boldsymbol{M} = \boldsymbol{q}.$$

1) Dies ist das Äquivalent des Minkowskischen f oder F.

Die Entwicklung dieser Gleichung nach (50) mit Hilfe von (75) liefert vier Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H_{12}}{\partial x_2}+\frac{\partial H_{13}}{\partial x_3}+\frac{\partial E_{14}}{\partial x_4}\right)\boldsymbol{k}_1 &= \frac{\varrho}{c}\,v_1\boldsymbol{k}_1,\\
\left(\frac{\partial H_{21}}{\partial x_1}+\frac{\partial H_{23}}{\partial x_3}+\frac{\partial E_{24}}{\partial x_4}\right)\boldsymbol{k}_2 &= \frac{\varrho}{c}\,v_2\boldsymbol{k}_2,\\
\left(\frac{\partial H_{31}}{\partial x_1}+\frac{\partial H_{32}}{\partial x_2}+\frac{\partial E_{34}}{\partial x_4}\right)\boldsymbol{k}_3 &= \frac{\varrho}{c}\,v_3\boldsymbol{k}_3,\\
\left(\frac{\partial E_{41}}{\partial x_1}+\frac{\partial E_{42}}{\partial x_2}+\frac{\partial E_{43}}{\partial x_3}\right)\boldsymbol{k}_4 &= \varrho i\boldsymbol{k}_4.
\end{aligned}\right\} \tag{76}$$

Fassen wir die drei ersten Gleichungen mit Hilfe von (25), (63) und (64) zu einer zusammen, und schreiben wir ict statt x_4, so ergibt sich:

$$\nabla\times\boldsymbol{h}-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{e}}{\partial t}=\frac{\varrho}{c}\boldsymbol{v}, \tag{77}$$

und die letzte Gleichung ergibt nach (24) und (64), wenn wir E_{41} in $-E_{14}$ usw. verwandeln,

$$\nabla\boldsymbol{e}=\varrho. \tag{78}$$

Durch eine ähnliche Entwicklung der Gleichung (70)

$$\diamond\times\boldsymbol{M}=0$$

finden wir mit Hilfe von (49):

$$\nabla\times\boldsymbol{e}+\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{h}}{\partial t}=0 \tag{79}$$

und

$$\nabla\boldsymbol{h}=0. \tag{80}$$

Die Gleichungen (77) bis (80) sind in der gebräuchlicheren Schreibweise die bekannten Gleichungen

$$\operatorname{curl}\boldsymbol{h}-\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{e}}{\partial t}=\frac{\varrho}{c}\boldsymbol{v}, \tag{α}$$

$$\operatorname{div}\boldsymbol{e}=\varrho, \tag{β}$$

$$\operatorname{curl}\boldsymbol{e}+\frac{1}{c}\frac{\partial\boldsymbol{h}}{\partial t}=0, \tag{γ}$$

$$\operatorname{div}\boldsymbol{h}=0. \tag{δ}$$

Wir kehren zur Besprechung der vollständigen Definition des Vektors $\boldsymbol{m}$ zurück. Alles, was wir bisher über diesen Vektor ausgesagt haben, ist in dem Satze

$$\diamond\times\boldsymbol{m}=\boldsymbol{E}+\boldsymbol{H}$$

enthalten. Es ist klar, daß diese Gleichung $\boldsymbol{m}$ nicht vollständig definiert. Im allgemeinen können wir nämlich, wenn $\boldsymbol{m}'$ ein Vektor ist, welcher der Gleichung

$$\Diamond \times \boldsymbol{m}' = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{H}$$

genügt, dem Felde des Vektors $\boldsymbol{m}'$ das Feld eines anderen Vektors $\boldsymbol{m}''$ überlagern, für den

$$\Diamond \times \boldsymbol{m}'' = 0$$

gilt. Wenn dann

$$\boldsymbol{m} = \boldsymbol{m}' + \boldsymbol{m}''$$

ist, so haben wir auch

$$\Diamond \times \boldsymbol{m} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{H}.$$

Angenommen nun[1]), $\boldsymbol{m}''$ sei so gewählt, daß in jedem Punkte des Feldes

$$\Diamond \boldsymbol{m}'' = -\Diamond \boldsymbol{m}'$$

sei, dann genügt $\boldsymbol{m}$ den beiden Gleichungen:

$$\Diamond \times \boldsymbol{m} = \boldsymbol{E} + \boldsymbol{H}$$

und

$$\Diamond \boldsymbol{m} = 0. \tag{81}$$

Wir können daher, ohne an dem Voraufgegangenen irgend etwas zu ändern, die Definition von $\boldsymbol{m}$ durch die Gleichung (81) vervollständigen. Diese Gleichung ergibt mit (67) zusammen den bekannten Ausdruck

$$\nabla \boldsymbol{a} + \frac{\partial i \varphi}{\partial x_4} = 0 \tag{82}$$

oder

$$\operatorname{div} \boldsymbol{a} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \text{ }^{2}).$$

Nun ist nach den Gleichungen (53) und (69)

$$\Diamond \Diamond \times \boldsymbol{m} = \Diamond \left(\Diamond \boldsymbol{m} \right) - \Diamond^2 \boldsymbol{m} = \boldsymbol{q},$$

oder nach (81):

---

1) Ich führe dies nicht als strengen Beweis an, denn wir haben angenommen, daß wir ein Feld mit voraus bestimmten Werten von $\Diamond \boldsymbol{m}''$ und $\Diamond \times \boldsymbol{m}''$ wählen können.

2) Abraham-Föppl II, Gleichung (30).

$$\diamondsuit^2 m = -q. \qquad (83)$$

Dies ist eine andere einfache Form unserer Grundgleichung. Setzen wir für m seinen Wert aus Gleichung (67) ein, so ergeben sich die wichtigen Gleichungen[1]):

$$\nabla^2 a - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 a}{\partial t^2} = -\frac{\varrho}{c} v, \qquad (84)$$

$$\nabla^2 \varphi - \frac{1}{c}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -\varrho. \qquad (85)$$

Ich möchte nochmals betonen, daß sämtliche Gleichungen dieses Abschnittes bloße Definitionen oder rein mathematische Ableitungen sind, mit alleiniger Ausnahme der einen Gleichung, welche die Erfahrungstatsachen verkörpert, nämlich der Gleichung

$$\diamondsuit \diamondsuit \times m = q.$$

Zum Schlusse wollen wir sehen, was die Drehung der Achsen in diesem vierdimensionalen Raume bedeutet. Die Relativitätstheorie, wie sie hier angewendet wurde, ist äquivalent dem Satze, daß unsere vierdimensionalen Vektorgleichungen bei jeder orthogonalen Transformation der Achsen x, y, z, ict invariant sind.

Die Achse ict wird durch die Gleichung

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\partial z}{\partial t} = 0$$

charakterisiert und kann als der vierdimensionale Ort („Weltlinie") eines ruhenden Punktes angesehen werden. Eine Gerade, die mit dieser Achse in der durch x und ict gehenden Ebene einen kleinen Winkel bildet, ist der Ort eines in gleichförmiger Bewegung längs der x-Achse begriffenen Punktes. Nehmen wir diese Linie als eine neue Achse (ict') und an Stelle von x' eine neue Achse x, die auf y, z und ict' senkrecht steht, so haben wir ein neues Koordinatensystem, in welchem unsere Grundgleichung (69) ihre Gültigkeit vollkommen behält. Mit anderen Worten: Wie Einstein dargetan hat, bleiben die Gleichungen des elektromagnetischen Feldes richtig, einerlei, welchen Punkt man willkürlich als Ruhepunkt wählt.

1) Abraham-Föppl II, Gleichungen (30a) und (30b).

Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA. 4. Juni 1910.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 26. Juli 1910.)

Die Folgerungen aus der Korpuskulartheorie der γ- und Röntgenstrahlen und die Reichweite der β-Strahlen.

Von **W. H. Bragg.**

Einleitung.

Im nachstehenden habe ich zunächst nochmals in Kürze die Sachlage für die Korpuskulartheorie der Röntgenstrahlen und der γ-Strahlen zusammengefaßt. Dann habe ich versucht zu zeigen, daß sich aus ihr nachstehende Folgerungen ergeben:

1. Eine einfache Auffassung von der Geschichte des Röntgen- oder des γ-Strahles.

2. Das Fehlen einer eigentlichen Sekundärstrahlung.

3. Ein richtiges additives Prinzip für die radioaktiven Erscheinungen.

4. Das Fehlen einer spiegelnden Reflexion.

5. Die Unfähigkeit der Röntgen- und γ-Strahlen, unmittelbar zu ionisieren; dieser Effekt ist ein mittelbarer, und die wahren Agenzien sind die sekundären Kathodenstrahlen und die β-Strahlen.

6. Das allgemeine Prinzip, daß wenn ein strahlendes Quantum (ein α-, β-, γ-, Röntgen- oder Kathodenstrahl) in ein Atom eintritt, ein und nur ein Quantum austritt, das nahezu die gesamte Energie des eintretenden Quantums mit sich führt.

7. Eine natürliche Einteilung der Erscheinungen, welche den Durchgang jedes strahlenden Quantums durch die Materie begleiten, in drei Gruppen. Diese Gruppen betreffen:

a) geradlinige Bewegung, während welcher Energie verausgabt wird, solange Ionisation erzeugt wird;

b) besondere Zusammenstöße mit Atomen, infolge derer Ablenkung oder Zerstreuung ohne merklichen Energieverlust erfolgt

c) Umwandlungen (von γ-Strahlen in β-Strahlen, von Kathodenstrahlen in Röntgenstrahlen usw.).

8. Die einfache Lösung mindestens zweier nützlicher Ionisationsprobleme. Das zweite dieser Probleme führt zu einer bequemen Bestimmung der relativen mittleren Reichweite der β-Strahlen in verschiedenen Materialien (dabei ist die Reichweite definiert als die Gesamtlänge der Bahn, wenn man sie sich ausgestreckt denkt). Diese

Reichweiten stimmen sehr gut zu den Ergebnissen, die H. W. Schmidt auf indirektem Wege erhalten hat, und liefern somit eine allgemeine Erklärung für die Gestalt der Absorptionskurven für β-Strahlen.

Die Vorstellung, daß sowohl Röntgen- als auch γ-Strahlen anzusehen seien, als bestehen sie aus Strömen diskreter Quanten, hat in den letzten ein bis zwei Jahren stetig an Boden gewonnen. Sir J. J. Thomson betrachtet den Röntgenstrahl als einen Knoten in der einen Kraftröhre, durch die er alle Eigenschaften des Elektrons darstellt. Nach unseren heutigen Kenntnissen ist der γ-Strahl von derselben Natur wie der Röntgenstrahl; folglich müssen wir annehmen, daß eine Hypothese über die Natur des einen auch für den anderen gilt. J. Stark hat kürzlich[1]) die auf die Arbeiten von Planck gestützte Theorie entwickelt, nach der ein Röntgenstrahl ein ohne Gestaltsänderung wanderndes Energiebündel ist. Diese Theorie unterscheidet sich von der Thomsonschen in mindestens einer wichtigen Einzelheit, denn die letztere schließt eine Gestaltsänderung in sich[2]). Ich meinerseits habe es zweckmäßig gefunden, den Röntgenstrahl als ein negatives Elektron anzusehen, dem eine positive Elektrizitätsmenge hinzugefügt ist, durch welche seine Ladung neutralisiert, aber wenig zu seiner Masse hinzugetan wird.

Einerlei, welche Ansicht über die Natur des Quantums wir annehmen, jedenfalls werden durch die Annahme der Korpuskularvorstellung unsere Ansichten über die Erscheinungen modifiziert, die den Durchgang von Strahlen durch Materie begleiten, und es wird dadurch die Sprache verändert, deren wir uns bei der Beschreibung der Versuchsergebnisse bedienen. Ich glaube, daß diese Annahme uns wesentlich an Einfachheit gewinnen läßt, und mein Zweck bei der Niederschrift dieser Arbeit ist, wenn möglich, zu zeigen, daß dies der Fall ist.

Es wird zweckmäßig sein, mit einer kurzen Aufzählung der Hauptgründe zugunsten der Quantenhypothese zu beginnen, obschon dieser Plan eine kleine Wiederholung ähnlicher früher gegebener Zusammenstellungen mit sich bringt. Zu diesem Zwecke wird es das beste sein, wenn ich die Ergebnisse neuerer Forschungen benütze, denn diese sind am geeignetsten dazu, als Grundlage für diesen Fall zu dienen, obschon ich die älteren Gründe nicht unterschätzen möchte, die zuerst zu der Annahme von der diskreten Gestalt des Röntgenstrahles geführt haben.

1) Phys. Zeitschr. **10**, 902, 1909; **11**, 24, 179, 1910.

2) Phil. Mag., Februar 1910.

Wenn ein γ-Strahlenbündel normal auf eine dünne Platte, beispielsweise auf eine ein bis zwei Millimeter dicke Aluminiumplatte, gerichtet wird, so entspringen von beiden Seiten der Platte β-Strahlen[1]), aber es finden sich sehr viel mehr auf der Seite der Platte, aus der die γ-Strahlen austreten, als an jener Seite, durch die sie eintreten. In der Tat lehrt der Versuch, daß ihre Verteilung genau so ist, wie sie sich zeigen würde, wenn sie unmittelbar nach ihrer Entstehung einfach die Bewegungslinie der γ-Strahlen fortsetzen, und wenn ihre späteren Bewegungen von der gewöhnlichen Zerstreuung herrühren würden, welche die β-Strahlen erleiden. Cooksey[2]) hat gezeigt, daß derselbe Mangel an Symmetrie bei der Kathodenstrahlung zu finden ist, die von Röntgenstrahlen verursacht wird.

Es hat sich weiter ergeben, daß die Geschwindigkeit des β-Strahles, der durch einen γ-Strahl hervorgerufen wird, unabhängig von der Natur des Atomes ist, in dem er entsteht, aber in unmittelbarem Zusammenhange mit der Qualität des γ-Strahles steht. Andererseits ist der parallele Effekt bei den Röntgenstrahlen zu beobachten; das geht aus den Arbeiten von Dorn, von Innes und von anderen Forschern hervor. Diese Gelehrten haben klargelegt, daß die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, die beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf Atome entspringen, mehr von der Natur oder der Beschaffenheit der Röntgenstrahlen abhängt als von der Art des Atomes. Die genauesten und vollständigsten Beweise für diese Grundtatsachen sind aber kürzlich von Beatty[3]) und von Sadler[4]) geliefert worden.

Diese Tatsachen sind von grundlegender Bedeutung, wenn wir zur Erörterung über die Quelle schreiten, aus der die Energie der β-Strahlen geschöpft wird. Stammt diese Energie aus dem Atom, wie zuerst angenommen wurde, so haben wir einen Effekt wie beim Abzug des Gewehres: wir müssen die Sache so betrachten, als beschleunige der γ-Strahl eine Explosion[5]). Wenn das aber der Fall wäre, so müßten wir erwarten: 1. daß die Bewegungsrichtung des Schusses, also des β-Strahles, keine Beziehung zur Bewegungsrichtung des γ-Strahles haben würde, der nur den Abzug des Gewehres betätigte; 2. daß die

---

1) Bragg and Madsen, Trans. Roy. Soc. of South Australia, Januar und Mai 1908; ferner Phil. Mag., Mai und Dezember 1908.

2) Nature, 2. April 1908.

3) Proc. Cambr. Phil. Soc. **15** (5), 416.

4) Phil. Mag., März 1910.

5) „Conduction of Electricity through Gases", 2. Aufl., S. 320.

Geschwindigkeit des β-Strahles nicht von der Qualität des γ-Strahles abhängen würde, sondern von irgendeiner Eigenschaft des Atomes, das der Ladung im Gewehr entspricht. Die tatsächlichen Verhältnisse sind genau umgekehrt. Wenn wir die gegenteilige Hypothese prüfen, daß nämlich die Energie des β-Strahles diesem durch den γ-Strahl übermittelt wird, und daß das Atom nur die Ursache einer Energieübertragung ist, so finden wir eine vollkommen befriedigende Erklärung. Die Bewegungsgröße des Elektrons ist eine Fortsetzung der Bewegungsgröße des γ-Strahles, und seine Energie stammt aus dem Strahl; das Elektron setzt daher die Fluglinie des γ-Strahles mit einer Geschwindigkeit fort, die mit dem Atom, dem es die Umwandlung verdankt, nichts zu tun hat und ganz und gar von der Beschaffenheit des γ-Strahles abhängt.

Wir schließen daher, daß die Energie des β-Strahles aus jener des γ-Strahles stammt, und in ähnlicher Weise, daß die Energie des Kathodenstrahles aus jener des Röntgenstrahles stammt. Dann sind wir in der Lage, ein anderes Versuchsergebnis zu berücksichtigen. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit des von dem Röntgenstrahl ausgeschleuderten Kathodenstrahlteilchens dieselbe, oder nahezu dieselbe, ist wie die des Kathodenstrahlteilchens in der ursprünglichen Röntgenröhre. An der angenäherten Richtigkeit dieses Satzes kann kein Zweifel bestehen, obschon genaue Versuche fehlen. Es kann nun keine Rede von der Aufspeicherung von Röntgenstrahlenenergie in einem Atom sein, bis genügend vorhanden ist, um einen Kathodenstrahl auszuschleudern, denn dann würde wiederum die Natur des Atoms von Einfluß sein, und wir würden wieder auf alle die früheren Schwierigkeiten zurückkommen. Ein Röntgenstrahl muß zur Schaffung eines Kathodenstrahles ausreichen. Ebensowenig scheint die Annahme möglich, daß die Energie mehrerer Kathodenstrahlteilchen in einem Atom aufgespeichert werden könne, bis genügend vorhanden ist, um einen Röntgenstrahl zu erzeugen; abgesehen von anderen Betrachtungen nämlich, würde dann kein ersichtlicher Grund vorhanden sein, weshalb die Geschwindigkeit des Kathodenstrahles die Qualität des Röntgenstrahles so unmittelbar beeinflussen sollte, wie es der Fall ist. Somit kann der Röntgenstrahl nicht mehr Energie haben, als das Kathodenstrahlteilchen in der Röntgenröhre besessen hat. Nehmen wir die beiden Sätze zusammen, so finden wir, daß ein Kathodenstrahl beim Auftreffen auf ein Atom einen Röntgenstrahl hervorbringen kann, und nicht mehr, und daß der Röntgenstrahl seinerseits durch Auftreffen auf ein Atom (nicht notgedrungen auf das erste, dem er begegnet) einen Kathoden-

strahl erzeugt, und nicht mehr, und diesem seine Energie und seine Bewegungsrichtung übergibt.

Gerade dieser Schluß erscheint verhängnisvoll für die Theorie von dem sich ausbreitenden Impuls. Diese Theorie lehrte uns, daß, wenn ein Elektron aufgehalten würde, die in Freiheit gesetzte Energie nach allen Richtungen hin durch den Raum mit immer größer werdender Oberfläche wanderte. Wir finden nunmehr, daß die Energie des Röntgenstrahles innerhalb sehr enger Grenzen eingezwängt sein muß, die sich nicht erweitern dürfen, wenn der Röntgenstrahl wandert, so daß, wenn schließlich die Energieübertragung stattfindet, die ganze Energie an einer Stelle zum plötzlichen Wechsel bereit ist. Die Geschwindigkeit des durch den Röntgenstrahl erzeugten Kathodenstrahles ist dieselbe, einerlei wo er gerade zur Entstehung gelangt. Wir können nicht gestatten, daß sich die Energie des Röntgenstrahles auch nur ein wenig ausbreitet. Der Strahl ist als ein winziges Quantum irgendeiner Art anzusehen, dessen Energie bei seiner Wanderung immer in ein unveränderliches Volumen von höchstens Atomgröße eingezwängt ist.

Damit haben wir eine kurze Darstellung der Sachlage für die Quantenhypothese, die nur eine Hauptlinie der Beweisführung enthält. Ich habe viele Hilfsbetrachtungen beiseite gelassen. Es ist bemerkenswert, daß die Hypothese sich auf Fragen über die Energie richtet.

Wir müssen uns natürlich die Frage vorlegen, was wir verlieren, wenn wir die neue Hypothese annehmen und damit folgerichtig die Theorie vom sich ausbreitenden Impuls aufgeben. Wir verlieren nur einen Punkt von Wert, nämlich die leichte Erklärung der partiellen Polarisation eines primären Röntgenstrahlenbündels und der vollständigeren Polarisation sekundärer Strahlenbündel. Wer daran festhalten wollte, daß das Quantum in seinem Innern eine Wellenbewegung enthält, könnte anführen, daß ein Verlust dieser Art nicht vorliegt; eine derartige Stellungnahme würde jedoch unvernünftig erscheinen, solange wir nicht einen klaren Ausdruck für die Bedeutung und die Eigenschaften eines Quantums oder eines Energiebündels mit einer Wellenbewegung in seinem Inneren haben. Es ist zu beachten, daß die Polarisation des Lichtes ein sehr verwickelter Vorgang ist, der die genaueste Untersuchung zuläßt, und daß die Wellentheorie des Lichtes sie mit großer Genauigkeit erklärt. Es ist möglich, daß man die Bedeutung der Fähigkeit der Impulstheorie, die Polarisation der Röntgenstrahlen zu erklären, überschätzt, weil man sich vielleicht einbildet, daß auch in diesem Falle ein komplexer Effekt mit Erfolg erklärt wird. Tatsächlich ist die Polarisation der Röntgenstrahlen ein ganz

einfacher Effekt und hat nur eine schwache Ähnlichkeit mit der Polarisation des Lichtes; beispielsweise findet sich hier nichts von den durchgebildeten und schönen Effekten der Kristalle. Die Polarisation des Röntgenstrahles besteht nur in der Tatsache, daß er sich, wenn er abgelenkt wird, leichter in einer besonderen durch seine Fluglinie gehenden Ebene bewegt als in einer anderen; dasselbe tut ein Billardball mit seitlichem Effet, oder noch genauer ein spinnender Tennisball.

Wenn wir die Quantenhypothese annehmen, so nehmen die Vorgänge in der Röntgenröhre ein neues Aussehen an. Wir gewinnen eine genauere Darstellung und einen klareren Ausblick. Der Strom der Kathodenstrahlen ist gegen die Antikathode gerichtet; wir sagen nicht mehr, ziemlich unbestimmt, ein Teil Energie gehe in Wärme über, ein Teil in sekundäre Kathodenstrahlung, ein Teil in Röntgenstrahlen. Wir dürfen uns nicht vorstellen, daß ein Kathodenstrahl zwischen den Atomen der Antikathode hin und her rikoschettiere und bei jeder Wendung Röntgenstrahlenenergie aussende. Zweifellos strahlt er in dieser Weise etwas Energie aus, aber diese Menge ist unbedeutend und hat mit Röntgenstrahlen nichts zu tun. Wir müssen vielmehr sagen: beim Auftreffen auf die Antikathode kann jedes Kathodenstrahlteilchen seine Energie in eine Form zersplittern, die schließlich die Form von Wärme annimmt; oder es kann gegen die Glaswand zurückgeschleudert werden und Phosphoreszenz und andere Wirkungen hervorrufen; oder es kann andererseits verschwinden (nicht notwendig bei seiner ersten Begegnung mit einem Atom, oder ehe es einen Teil seiner Energie verausgabt hat), und das vollständige Verschwinden des Kathodenstrahlteilchens als eines solchen wird dann gleichzeitig mit der Entstehung des Röntgenstrahlquantums erfolgen. Im letztgenannten Falle beginnt das Quantum seinen geradlinigen Lauf, ausgestattet mit einem Durchdringungsvermögen, welches der Kathodenstrahl nicht besessen hat. Wenn es auf ein Atom trifft, so ist eine überwiegende Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden, daß es wirkungslos hindurchgehen wird; es kann aber auch abgelenkt werden, und wiederum kann es seinerseits durch einen dem ursprünglichen gleichen Kathodenstrahl ersetzt werden. Wir können uns den ganzen Sachverhalt als die Geschichte einer kleinen Energiemenge denken: diese wird zuerst in der Röntgenröhre von einem Kathodenstrahl getragen, dann in die Energie eines Röntgenstrahles verwandelt, und vielleicht noch mehrfach weiter hin und her verwandelt; während sie die Gestalt des Kathodenstrahles annimmt, wird sie zersplittert, während sie die Gestalt des Röntgenstrahles hat, wird sie

unbeschädigt erhalten, bis sie schließlich ganz und gar verausgabt worden ist.

Sie wird niemals, auf keiner Station ihrer Reise, verstärkt, denn eine Erschließung der inneren Vorräte an Atomenergie gibt es nach den neuesten Versuchsergebnissen nicht. Sowohl Bumstead als Angerer haben, unabhängig voneinander, gefunden, daß keine Spur eines Unterschiedes in dem Betrage der Wärmemenge vorhanden war, die ein Strom von Röntgenstrahlen in zwei verschiedenen Metallen erzeugte, wie man erwarten müßte, falls irgendein Teil der Wärme von Atomenergie herrührte, die durch die Röntgenstrahlen in Freiheit gesetzt würde. Ferner verursacht, soweit wir zu entdecken vermochten, keine Anordnung von Schirmen und Reflektoren rings um einen Strom von Röntgen- oder γ-Strahlen die geringste Zunahme der durch den Strom erzeugten Gesamtionisierung. Es ist nur möglich, diese an einer Stelle auf Kosten einer Abnahme an einer anderen Stelle zu verstärken. In diesem Sinne wenigstens gibt es so etwas wie eine „Sekundärstrahlung“ nicht.

Der Ausdruck „Sekundärstrahlung“ wird viel gebraucht und ist oft ganz befriedigend; er kann aber viele Bedeutungen haben, die nicht alle den Tatsachen entsprechen. Es empfiehlt sich einstweilen, die Beweisführung dieser Arbeit in Gestalt einer Erörterung der Umstände weiter zu führen, unter denen die Verwendung des Ausdruckes gerechtfertigt ist. Es liegt nämlich auf der Hand, daß solange wir an der Vorstellung festhalten, daß Sekundärstrahlungen zu primären, Tertiärstrahlungen zu sekundären hinzutreten können, und so fort, daß uns so lange das Gefühl einer Verwickeltheit bedrücken wird, das unsere Schwierigkeiten erheblich vermehren muß. Wenn wir uns dagegen gestatten können, zu denken, daß es eine unterschiedlose Vermehrung dieser Art nicht gibt, daß vielmehr das Erscheinen eines jeden besonderen sekundären Quantums durch das gleichzeitige Verschwinden eines primären Quantums bezeichnet wird; daß weiter das sekundäre Quantum die Energie des primären und in manchen Fällen auch dessen Bewegungsrichtung erbt; daß weiter noch das sekundäre Quantum für alle praktischen Zwecke als eine Fortsetzung des primären, zuweilen in veränderter Gestalt, betrachtet werden kann, — dann erhalten wir eine Vereinfachung, die sich lohnt. Wir wollen deshalb die Sache etwas eingehender betrachten.

Wenn das Elektron als ein β- oder ein Kathodenstrahl in ein Atom eindringt und dadurch abgelenkt wird, wie es gelegentlich der Fall ist, so bewegt sich das Elektron in einer neuen Richtung von dannen,

aber es kann kaum als ein neuer Strahl bezeichnet werden. Wir können es, wenn wir wollen, als einen Sekundärstrahl bezeichnen, aber geradesogut können wir sagen, daß jedes Molekül eines Gases vor einem Zusammenstoß ein Primärmolekül, nach einem solchen ein Sekundärmolekül, nach zwei Zusammenstößen ein Tertiärmolekül ist, und so fort, und das würde mehr als zwecklos sein. Wenn Geiger zeigt, daß ein α-Teilchen abgelenkt oder zerstreut werden kann, so spricht er auch nicht von einem sekundären α-Strahl. Wenn ein Röntgenstrahlquantum durch die Einwirkung eines Atomes in einen Kathodenstrahl umgewandelt wird, oder ein γ-Strahl in einen β-Strahl, so können wir von den neuen Strahlen als von Sekundärstrahlen sprechen, und hier ist der Ausdruck wirklich angebracht; aber wir dürfen nicht glauben, daß er allzuviel bedeute. Es findet eine Gestaltsänderung des Quantums statt, und das ist alles. Wenn ein Röntgenstrahlquantum beim Durchgang durch ein Atom abgelenkt, oder in der gebräuchlichen Ausdrucksweise „zerstreut“, wird, so ist der Ausdruck „Sekundärstrahlung“ tatsächlich unangemessen, weil es sich nur um den in eine neue Richtung abschwenkenden Röntgenstrahl handelt. Wenn primäre Röntgenstrahlung auf irgendein Metall (wenigstens auf ein Metall in der Reihe vom *Cr* bis zum *Ag*) auffällt, so wird, wie Barkla gezeigt hat, solange das Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung einen gewissen, diesem Metall eigentümlichen Grenzwert überschreitet, eine homogene Röntgenstrahlung emittiert, die für das Metall charakteristisch und minder durchdringungsfähig als die Primärstrahlung ist. Hier würde der Ausdruck „Sekundärstrahlung“ anscheinend eine reale Bedeutung haben, denn wir wollen die Tatsache beschreiben, daß ein primäres Röntgenstrahlquantum, das eine Energie von irgendeinem Betrage oberhalb eines gewissen Mindestwertes besitzt, durch ein sekundäres Röntgenstrahlquantum ersetzt wird, das eine für das besondere Metall charakteristische Energie besitzt, die stets geringer ist als die des primären. Der Effekt ist einfach genug, um auf diese Weise beschrieben zu werden, denn Betrachtungen über die Energie lehren, daß es sich nur um einen Fall handeln kann, wo ein Quantum ein anderes ersetzt, nicht um einen solchen, wo zwei oder drei Quanten eines ersetzen, oder wo eines dem ursprünglichen hinzugefügt wird. Es ist indessen nicht klar, daß tatsächlich eine derartige Umwandlung stattfindet, das heißt eine Umwandlung, der zufolge sich die primäre Strahlung von der sekundären so stark unterscheidet, daß eine tatsächliche Verschiedenheit durch die Verwendung verschiedener Ausdrücke anerkannt werden muß. Ich hoffe, ich werde weiterhin in der Lage sein,

darzutun, daß gute Gründe vorhanden sind, eine doppelte Umwandlung anzunehmen, deren erste Stufe in einer Verwandlung des primären Röntgenstrahles in ein Kathodenstrahlstadium besteht, während welcher ein Energieverlust erfolgt, und deren zweite Stufe eine Rückverwandlung in die Röntgenstrahlenform ist. Jedenfalls genügt es für jetzt, daß der Sekundärstrahl seine Energie aus dem Primärstrahl schöpfen muß, und daß das Erscheinen des ersteren das Verschwinden des letzteren bedingt.

Es liegt noch ein Fall vor, der besonders betrachtet werden muß. Mc Clelland[1]) hat gewisse von seinen Versuchen über die Zerstreuung von β-Strahlen durch die Annahme erklärt, daß eine wirkliche Sekundärstrahlung zu einer reflektierten Primärstrahlung hinzutreten müsse. Die Versuche sind einfach. Wenn ein Strom von β-Strahlen unter einem Winkel von etwa 45^0 auf eine Aluminiumplatte auffällt, so zeigt sich, daß die β-Strahlen, welche die Platte auf der Einfallsseite verlassen, nicht symmetrisch um eine Normale zur Platte verteilt sind, sondern ein Maximum in einer Richtung aufweisen, welche durch die Normale von jener des einfallenden Stromes getrennt ist. Wenn die Platte aus Blei oder sonst einem Stoff mit hohem Atomgewicht besteht, so ist die Wirkung viel weniger ausgeprägt. Es sieht in der Tat so aus, als ob eine verwaschene spiegelnde Reflexion an der Oberfläche der Platte, verbunden mit einer nach allen Richtungen zerstreuten Strahlung, vorliegt. Mc Clelland teilt deshalb die zerstreuten Strahlen in zwei Gruppen ein: die erste von diesen besteht aus β-Strahlen aus dem primären Strom, die von der Oberfläche der Platte reflektiert worden sind wie Licht von einem Spiegel; die zweite Gruppe besteht aus einer Reihe richtiger Sekundärstrahlen.

Wir wollen zunächst die Frage nach einer spiegelnden Reflexion betrachten. Alles, was wir über die Wirkungen und Gegenwirkungen zwischen Atomen und strahlenden Quanten wissen, lehrt uns, daß jedes Atom bei einem Zusammenprall mit einem Individuum den Stoß allein auszuhalten hat: es empfängt keine Unterstützung von seiten seiner Nachbarn, selbst dann nicht, wenn sie Teile desselben Moleküls bilden, a fortiori dann nicht, wenn sie nur benachbarte Atome in der Oberfläche einer Platte sind, wie Mc Clelland sie benutzt hat. Gerade dieser Umstand macht die radioaktiven Messungen von physikalischen und chemischen Bedingungen unabhängig. Dieser Punkt scheint jetzt sicher festgestellt zu sein, denn wenn auch zeitweise Anzeichen bei-

1) Proc. Roy. Soc. **80**, 501, 1908.

gebracht worden sind, die anfänglich diesem Grundsatz zu widersprechen schienen, so hat doch eine sorgfältige Prüfung stets gezeigt, daß diese Anzeichen mißverstanden worden waren. Das Prinzip läßt sich durch den Satz ausdrücken, daß die Wirkung eines Moleküls auf eines der strahlenden Quanten die Summe aus den Wirkungen seiner Atomkomponenten ist, und daß es nicht nötig ist, konstitutive Einflüsse zuzulassen. Ein oder zwei Beispiele werden genügen.

Das Bremsvermögen eines Moleküls für die α-Strahlen ist die Summe aus den Bremsvermögen der einzelnen Atome des Moleküls. Im Laufe des Jahres 1908 habe ich mit möglichster Sorgfalt das Bremsvermögen einer Reihe von Gasen gemessen, die von den Herren Dr. Rennie und Dr. Cooke an der Universität Adelaide in sehr reinem Zustande hergestellt worden waren. Die Reichweite des α-Teilchens läßt sich bis auf weit weniger als 1 v. H. messen. Es ergab sich, daß das additive Prinzip innerhalb der Versuchsfehlergrenzen richtig war, sowohl für das in bezug auf *Ra C*, als auch für das in bezug auf die α-Teilchen von *Ra A* gemessene Bremsvermögen. Die beiden Reihen sind nicht ganz dieselben [1]).

Andererseits sind die Absorptions- und die Zerstreuungskoeffizienten von Flüssigkeiten und Verbindungen für β-Strahlen kürzlich der Gegenstand sorgfältiger Messungen von Schmidt in Gießen [2]) und von Brodowsky in Manchester [3]) gewesen, und auch in diesem Falle wurde das additive Prinzip vollauf bestätigt.

Ein strahlendes Quantum wirkt somit auf ein Atom zur Zeit, und wenn seine Bewegungsrichtung durch einen Zusammenstoß verändert wird, so wird die Änderung bestimmt durch die Wechselbeziehungen zwischen dem Quantum und dem Atom allein. Nachbaratome haben nichts damit zu tun, und es ist ganz unwesentlich, ob in der Nähe eine Fläche ist, welche einen Teil der Atome von einem anderen trennt, oder nicht. Spiegelnde Reflexion andererseits, wie die Reflexion des Lichtes an einem Spiegel, beruht auf dem gemeinsamen Zusammenwirken der Atome der reflektierenden Oberfläche. Man kann daher nicht annehmen, daß ein Teil der von Mc Clelland untersuchten β-Strahlung aus Strahlen besteht, die wie Licht reflektiert werden; bei dieser Sachlage nun ist es wahrscheinlich, daß die Bezeichnung des Restes als einer richtigen Sekundärstrahlung ebenfalls falsch ist. Tat-

1) Bragg, Phil. Mag., April und September 1907.
2) Phys. Zeitschr. **11**, 262, 1910.
3) Phil. Mag., Dezember 1909.

sächlich gibt es eine viel unmittelbarere Erklärung des gesamten Effektes.

Wenn ein Quantum in ein Atom hineingeht, so besteht eine Chance für eine Ablenkung um irgendeinen gegebenen Winkel. Man kann von dem Atom aus Radien ziehen, von denen jeder durch seine Länge die Chance für eine Ablenkung in seiner Richtung darstellt. Die Endpunkte dieser Radien werden auf einer Fläche liegen, deren Gestalt die wahrscheinlichen Ergebnisse des Zusammenstoßes graphisch darstellen wird, und die Form dieser Fläche wird sich mit dem Atom, mit der Natur des Quantums, mit seiner Geschwindigkeit, und so weiter ändern. In der Regel ist die ovale Fläche um so stärker exzentrisch, je leichter das Atom ist. Die Fläche ist eine Rotationsfläche, deren Achse die ursprüngliche Bewegungslinie des Quantums ist. Ein Schnitt durch die Achse wird daher alles ausdrücken, was auszudrücken ist, und einen solchen Schnitt können wir ein „Ablenkungsoval" nennen. Einen der Gegenstände experimenteller Forschung muß die Bestimmung der Gestalten der Ablenkungsovale in allen möglichen Fällen bilden. Solange wir nämlich nicht die wahrscheinlichen Folgen eines Zusammentreffens zwischen einem gegebenen Quantum und einem gegebenen Atom kennen, solange können wir offenbar nicht das Ergebnis berechnen, das eintreten wird, wenn ein Quantum versucht, durch eine Platte hindurchzugehen, die ein Aggregat vieler Atome ist; solange sind wir, mit anderen Worten, nicht in der Lage, die Absorptions- oder die Reflexionskoeffizienten der β-Strahlen zu berechnen. Zwar kennen wir noch nicht die genaue Gestalt des Ovals beim Auftreffen eines β-Strahles auf ein Atom, aber wir wissen, daß es bei einem Aluminiumatom viel stärker exzentrisch ist als bei einem Bleiatom. Das schwere Atom wird viel eher das Elektron herumschwenken können als das leichte; wenn ein Strom von β-Strahlen auf eine Bleiplatte fällt, so werden viel mehr rückwärts gelenkt, als wenn die Platte aus Aluminium besteht.

Angenommen, β-Strahlen mögen auf eine Aluminiumplatte fallen wie in Fig. 1. Angenommen, einer der Strahlen werde durch irgendein Atom in der Platte P zerstreut Die Chancen für seine Ablenkung nach den verschiedenen Richtungen werden durch die Radien des Ablenkungsovales dargestellt, das durch die gestrichelte Linie roh umrissen ist. Wir müssen nunmehr die Chancen für den Austritt berücksichtigen; der abgelenkte Strahl hat um so weniger Chance, herauszugelangen, je mehr seine Bewegungslinie der Oberfläche parallel ist. Jeder Radius muß mit einem Faktor multipliziert werden, der sich der

Form $e^{-d \sec \vartheta}$ nähert, wo d die Tiefe des Atoms unter der Oberfläche ist und ϑ die Neigung des Radius gegen die Normale zur Oberfläche. Die Endpunkte der auf diese Weise gewonnenen Radien liegen auf einer neuen Fläche, die der Fläche von Mc Clelland ähnlich ist; ihr Schnitt ist in Fig. 1 durch die ausgezogene krumme Linie dargestellt. Sie ist rechtsseitig asymmetrisch in bezug auf die Normale, und die Asymmetrie ist bei leichten Atomen größer als bei schweren, weil das Oval um so stärker exzentrisch ist, je leichter das Atom ist. So erklären sich also die Ergebnisse von Mc Clelland ohne die Notwendigkeit, die beiden Hypothesen spiegelnder Reflexion und richtiger Sekundärstrahlung mit all den Komplikationen, die sie im Gefolge haben, einzuführen.

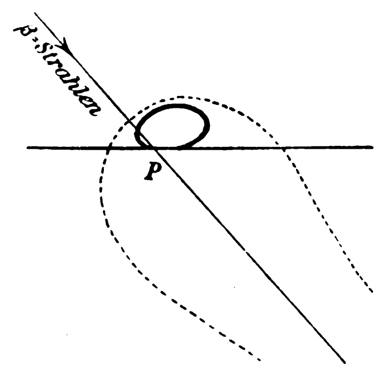


Fig. 1.

Es gibt indessen doch eine Möglichkeit, wo eine Art sekundärer β-Strahlung auftreten könnte. Kann ein Elektron in seinem Fluge so mit einem anderen zusammenprallen, daß es einen großen Teil seiner Energie an dieses abgibt, so daß ein β-Strahl durch zwei von viel geringerem Durchdringungsvermögen ersetzt wird? Einstweilen liegt kein zwingender Grund für eine solche Annahme vor; der Fall verdient aber betrachtet zu werden, denn es vereinfacht die Sachlage gar sehr, wenn wir schließen können, daß solch ein zwingender Grund vermutlich nicht eintreten wird. Wir haben indessen nicht viel, an das wir uns halten könnten. Wir können einigermaßen aus dem Verhalten anderer Quanten Schlüsse ziehen. Ein α-Teilchen hat eine beträchtliche Geschwindigkeit, etwa 2×10^9 cm/sec, und muß als ein Heliumatom mehrere Elektronen enthalten; indessen finden wir niemals in dem durchlaufenen Gase irgendwelche Elektronen, die sich mit einer Geschwindigkeit von

mehr als ein paar Volt bewegten. Das heißt, wir finden nur δ-Strahlen. Andererseits läßt ein α-Strahl niemals zwei α-Strahlen entstehen, ebensowenig, soweit wir es übersehen können, ein Röntgenstrahl zwei Röntgenstrahlen. Die Frage löst sich tatsächlich in die schwierigere Frage nach dem Wege auf, auf dem die Ionisierung zustande kommt. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß sie kein geradeswegs verlaufender Prozeß ist, bei dem das bewegte Quantum das Elektron durch direkten Zusammenprall aus dem Atom austreibt, weil, wenigstens im Falle des α-Teilchens, die verausgabte Energie nicht immer der erzeugten Ionisierung proportional ist — es muß ein Zwischenglied vorhanden sein —, und weil, wie bereits gesagt, die ausgeschleuderten Elektronen sämtlich Geschwindigkeiten von derselben niedrigen Größenordnung zu haben scheinen. Wir besitzen in der Tat wenig sichere Aufschlüsse über diese Punkte und wir können nur sagen, daß allem Anscheine nach die Ionisierung das Ergebnis des Durchganges von Quanten durch Moleküle ist, und daß sich die beobachteten Tatsachen auf Grund der einfachen Annahme erklären lassen, daß dem Quantum allmählich Energie entzogen wird, daß es aber bei irgendeinem Zusammenstoß mit einem Atom eine große Änderung nicht erfährt. Natürlich kann man mit Recht fragen, was denn geschieht, wenn sich ein Elektron so direkt auf ein anderes zu bewegt, daß wir einen Zusammenprall erwarten dürfen, wie er erfolgt, wenn eine Billardkugel eine andere trifft. Dabei haben wir hier aber Vorstellungen von Volumen, Oberflächenberührung, Elastizität vorweggenommen, die wir nicht auf den Fall einander begegnender Elektronen übertragen dürfen. Tatsächlich zwingt uns nichts, solche Elektronen als etwas mehr zu behandeln als bloße Kraftzentren; wenn wir ihnen Dimensionen beilegen, so geschieht es nur, damit sie die richtige Menge elektromagnetischer Masse bekommen. Selbst wenn wir diese Auffassung annehmen, haben wir keinen festen Grund, auf den wir eine Rechnung über das wahrscheinliche Ergebnis eines Zusammenstoßes aufbauen können, weil wir die Elektronen im Atom nicht getrennt betrachten können; jedes einzelne wird durch unbekannte Verkettungen mit positiver Elektrizität und mit dem allgemeinen Fachwerk des Atomes gehalten, wie wir auf Grund der Tatsache wissen, daß die Zerstreuung der β-Strahlen in hohem Maße von dem Atomgewicht des zerstreuenden Materials abhängig ist. Um alles zusammenzufassen: Es ist nichts gegen und manches für die einfache Hypothese zu sagen, daß das β-Teilchen auf seiner Bahn, infolge der heftigen Ablenkungen, die es häufig erfährt, allmählich Energie verausgabt. Seine Laufbahn ähnelt jener eines α-Teilchens, enthält

nur viel mehr Ablenkungen; allerdings haben wir einstweilen keine Beweise dafür, daß die Länge seiner Bahn, wenn wir sie uns gerade ausgestreckt denken würden, konstant sein würde wie die des größeren Quantums, dessen Reichweite wir mit Genauigkeit ermitteln können. Wir können uns das β-Teilchen im Besitze einer Durchschnittsreichweite in einem gegebenen Material denken, die vielleicht am besten durch die durchlaufene Gewichtsmenge des Materials ausgedrückt werden wird. Zum Zwecke der Definition dürfen wir annehmen, daß die Bahn die Achse eines Zylinders von geringem Querschnitt s sei: wenn dann ds das Gewicht des Zylinders ist, so ist d die Reichweite. Ich hoffe, ich werde sogleich zeigen können, daß es möglich ist, die relativen Werte von d für gegebene β-Strahlen in verschiedenen Substanzen zu finden.

Wir haben bereits Aufschlüsse genug, um uns einen gewissen Begriff von der Länge der kurzen Teile zu machen, aus denen sich die gesamte Reichweite zusammensetzt. Aus der Arbeit von Madsen[1]) geht hervor, daß solche β-Teilchen, die aus einem in normaler Richtung durch ein 0,004 cm dickes Aluminiumblech hindurchgehenden Strom seitlich abgelenkt worden sind, nicht leicht eine zweite Ablenkung in derselben Platte erfahren. Demnach müssen β-Teilchen mit einer Geschwindigkeit, die der Lichtgeschwindigkeit nahe kommt, oft durch eine Aluminiumschicht von $^1/_{10}$ mm Dicke, oder durch eine dieser Schicht äquivalente 20 cm dicke Luftschicht, ohne Ablenkung hindurchgehen. Ähnliche Schlüsse können wir aus einer früheren Arbeit von Crowther[2]) ziehen. Crowther stellt tatsächlich fest, daß die Zerstreuung eines β-Strahlenbündels vollständig ist, wenn es durch eine 0,015 cm starke Aluminiumschicht hindurchgegangen ist; er wendet aber den Ausdruck in einem besonderen Sinne an, der mit den Einzelheiten seines Versuches zusammenhängt. Er bedeutet nicht, daß nach dem Durchgang durch eine solche Platte der β-Strahlenstrom jeden Richtungssinn verloren habe, und daß die verschiedenen Strahlen nach allen Richtungen gewandt seien. Seine Zahlen lehren nämlich, daß 30 v. H. der Strahlen, die aus der Platte austreten und ursprünglich normal zu ihr gerichtet waren, ihre ursprüngliche Richtung so weit festhalten, daß sie sich in einem Kegel mit einem halben Scheitelwinkel zwischen 4^0 und 5^0 um die Austrittsnormale gruppieren. Der räumliche Winkel eines solchen Kegels beträgt etwa $^1/_{250}$ einer Halbkugel.

1) Phil. Mag., Dezember 1909.
2) Proc. Roy. Soc. **80**, 186, 1908.

Ich habe nunmehr mehrere mögliche Ursachen eines komplizierten Falles eine nach der anderen betrachtet, und ich möchte schließen, daß wir sie im großen ganzen als einstweilen ohne sichtliche Existenz beiseite tun können. Auf diese Weise gelangen wir zu einer verhältnismäßig einfachen Vorstellung von der Geschichte des strahlenden Quantums, einerlei, welcher Art es sein mag, ob α-, β-, γ-, Röntgen- oder Kathodenstrahl. In jedem Falle haben wir einen dem Quantum mitgeteilten anfänglichen Energievorrat; die folgende Bewegung ist geradlinig, verändert durch Zusammenstöße, welche die Richtung der Bewegung verändern, aber nicht die Energie; falls überhaupt Ionisierung erfolgt, so erfolgt sie längs der Bahn, und auf diese Weise wird die Energie verzehrt. Die Gestalt des Quantums kann sich verändern, aus einem γ- in einen β-Strahl, aus einem Röntgen- in einen Kathodenstrahl, und so weiter; aber in allem außer der Gestalt findet eine so geringe Änderung statt, daß wir praktisch eine kontinuierliche Existenz annehmen können.

Wir haben somit an jedem Quantum drei hauptsächliche Gegenstände der Messung:

a) den Energieaufwand längs der Bahn,

b) die Gestalt des Ablenkungsovals,

c) die Chance für eine Formänderung.

Wir wollen sehen, wie weit diese Messungen ausgeführt sind, und wollen auch einige Meßmethoden betrachten.

Nehmen wir zuerst das α-Teilchen. Der Fall liegt besonders einfach, weil keine Formänderung erfolgt und sehr geringe Chancen für eine Ablenkung vorhanden sind, bis die Geschwindigkeit stark abgenommen hat und die Reichweite nahezu vollendet ist. Daher sind die Eigenschaften des Teilchens fast ganz und gar ausgedrückt, wenn seine Reichweite bestimmt ist, und das ist ziemlich gründlich geschehen. Die schwachen, aber sehr interessanten Ablenkungen, welche tatsächlich auftreten, hat Geiger gemessen. Unsere Kenntnisse vom α-Teilchen sind ziemlich vollständig in dem Sinne, daß wir wissen, was zu erwarten steht, wenn wir irgendeinen gegebenen Schirm in den Gang irgendeines gegebenen Strahlungsstromes stellen. Wir können weiter gehen und irgendeine von den anderen Strahlungen betrachten, von denen wir weniger wissen.

Die Röntgenstrahlen und die γ-Strahlen haben gleichfalls ihre besonderen einfachen Seiten, aber sie bilden fast genau das Gegenstück zu den α-Strahlen. Hier scheint die Energieausgabe längs der Bahn zu vernachlässigen oder nicht vorhanden zu sein. Die Strahlen ionisieren

nicht unmittelbar. Auch das Ablenkungsoval ist keine sehr wichtige Sache. Der wichtigste Punkt ist die Chance einer Formveränderung, da der Röntgenstrahl zuweilen durch einen Kathodenstrahl, der γ-Strahl durch einen β-Strahl ersetzt wird.

Das Argument, daß das Röntgenstrahl- oder das γ-Strahlquantum auf seiner Bahn keine Energie verausgabt, ergibt sich einfach aus der Tatsache, daß es einen Kathoden- oder einen β-Strahl von derselben Geschwindigkeit hervorbringt, einerlei, wieviel Material es bereits durchlaufen hat. Es kann nicht seine Energie beim Durchgang durch Materie unberührt erhalten und gleichzeitig Ionisierung verursachen, welche einen Energieaufwand in sich schließt. Gase, die von Röntgen- und γ-Strahlen durchlaufen werden, werden ionisiert, aber das geschieht, weil diese Kathodenstrahlen bezw. β-Strahlen hervorbringen, und diese letzteren dann die Arbeit leisten. Natürlich kann man sagen, die Verwandlung eines Röntgenstrahles in einen Kathodenstrahl sei Ionisierung; das ist sie auch. Aber es ist naturgemäß, dieses vereinzelte und besondere Ereignis von der allgemeinen Ionisierung des Gases längs der Bahn eines Quantums gesondert zu halten.

Diese Deduktion scheint eine Gelegenheit zu liefern, unsere Hypothese auf die Probe zu stellen. Was für Versuche sind gemacht worden, aus denen wir entscheiden können, ob die Röntgen- und die γ-Strahlen Gase unmittelbar ionisieren, oder nicht?

Mc Lennan beschreibt einen Versuch[1]), bei dem er γ-Strahlen durch zwei Ionisierungskammern hindurchschickte, von denen die eine aus Blei gefertigt war, die andere aus mit Aluminium verkleidetem Blei, und verglich den Ionisierungsstrom in beiden Fällen. Er nahm an, daß die Ionisierung zwei Quellen zugeschrieben werden könne, einmal der unmittelbaren Wirkung der γ-Strahlen auf das Gas, zweitens den Sekundärstrahlen, die, durch die γ-Strahlen veranlaßt, aus den Metallwänden der Kammer hervorgehen. Die erstere Ionisierung würde für beide Kammern dieselbe sein; wir wollen sie J_P nennen. Die letztere würde nicht dieselbe sein; wir wollen sie für die ganz aus Blei bestehende Kammer mit J_{SL}, für die mit Aluminium ausgekleidete mit J_{SA} bezeichnen. Mc Lennan nahm nun an, daß $J_{AS} = 0{,}286 \times J_{SL}$ sein müsse, da Eve nachgewiesen hat, daß beim Auffallen von γ Strahlen auf Platten aus Blei und aus Aluminium die zurückkehrenden β-Strahlen zueinander im Verhältnis 100 : 28,6 standen.

1) Phil. Mag., Dezember 1907.

Es ist also:

$J_P + J_{SL} = 90{,}05$ (Gesamtionisierung in der Bleikammer).

$J_P + J_{SA} = 49{,}5$ (nach Einschaltung des Aluminiums).

$J_{SA} = 28{,}6 \times J_{SL}$.

Mc Lennan fand also, daß

$$J_P = 33{,}05,$$
$$J_{SL} = 57{,}00,$$
$$J_{SA} = 16{,}3$$

war, und schloß, daß J_P, das heißt das Ergebnis der unmittelbaren Wirkung der γ-Strahlen auf das Gas, sehr beträchtlich war.

Die Fehlerquelle bei dieser Rechnung ist die Annahme, daß $J_{SA} = 0{,}286 \times J_{SL}$ ist. Man wußte damals noch nicht, daß diese Beziehung nur für die β-Strahlungen gilt, die von der Vorderfläche ausgehen, auf welche die γ-Strahlen fallen. Die β-Strahlungen, die von der Seite der Platte ausgehen, aus der die γ-Strahlen austreten, können sogar beim Aluminium größer sein als für Blei, und die Ergebnisse von Mc Lennan stützten sich sowohl auf Einfalls- als auf Austrittsstrahlen. Es war nicht richtig, die Zahlen von Eve zu benutzen, die sich auf einen besonderen Fall von Einfallsstrahlen bezogen, und es liegt kein Widerspruch mit der Folgerung vor, die wir aus der Quantenhypothese gezogen haben, nämlich daß J_P null ist.

Andererseits teilt W. Wilson[1]) Messungen der Ionisierung in einem Elektroskop mit, das zum Teil aus Aluminium, zum Teil aus Messing hergestellt war. Bei diesen Messungen wurde der Luftdruck von einer bis zu vierzig Atmosphären verändert; die γ-Strahlen kamen von *Ra C*. Wilson nimmt an, daß „die gesamte von den sekundären β-Strahlen bei verschiedenen Drucken herrührende Ionisierung gegeben sein wird durch $B\,(1 - e^{-\lambda a p})$, wo B eine Konstante, p der Druck und λ der Absorptionskoeffizient ist“, und weiter, daß „die von den γ-Strahlen herrührende Ionisierung durch einen Ausdruck von der Form Ap gegeben werden wird, wo A eine Konstante ist“. Wilson findet dann, daß B das 6,6fache von A sein muß, und daß daher die von den Sekundärstrahlen herrührende Ionisierung mehrfach so groß ist wie die Ionisierung, die von der unmittelbaren Einwirkung der γ-Strahlen auf das Gas herrührt. Das kommt natürlich unseren jetzigen Erwartungen näher als das Ergebnis von Mc Lennan, aber dabei wird immer noch der unmittelbaren Einwirkung der γ-Strahlen ein gewisser Effekt zugeschrieben. Die Sache ist jedoch die, daß die Teilung der Ionisierung

1) Phil. Mag., Januar 1909.

in diese zwei Glieder nicht ganz richtig ist, selbst nicht unter der Annahme, daß die von den γ-Strahlen herrührende Ionisierung die Ionisierung einschließt, die von den durch die γ-Strahlen in dem Gase erzeugten β-Strahlen herrührt.

Wir wollen, soweit wir es vermögen, sehen, wie groß der Betrag der Ionisierung in einem Gase, durch welches γ-Strahlen gehen, sein müßte, wenn wir die Quantenhypothese und ihre Folgerungen annehmen. Es gibt mindestens zwei Fälle, in denen die Lösung ziemlich leicht und befriedigend ist. Der leichtere Fall ist der eines Ionisierungsgefäßes, das vollkommen mit irgendeinem Material ausgekleidet ist, vorausgesetzt nur, daß es so dick ist, daß β-Strahlen nicht hindurchgehen können. Der andere Fall ist der eines großen, aber flachen Ionisierungsgefäßes, dessen Deckel und Boden aus zwei parallelen Platten

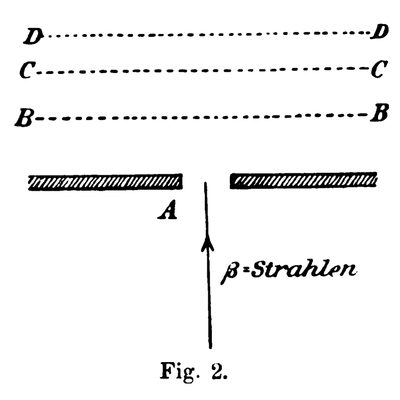


Fig. 2.

bestehen, von denen die eine aus einem Stoffe von ungefähr demselben Atomgewicht wie das der in dem Gefäße enthaltenen Luft gefertigt ist. Wir wollen den letztgenannten Fall zuerst vornehmen.

Derartige Betrachtungen werden vereinfacht, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß bei ihnen die räumliche Verteilung der Atome eine untergeordnete Rolle spielt. Nehmen wir beispielsweise an, ein Strom von β-Teilchen gehe normal zu einer Platte aufwärts durch eine Öffnung in dieser Platte bei A, und B, C, D seien zu der Platte parallele, gedachte Flächen in der Luft. Die β-Strahlen verursachen eine gewisse Ionisierung in der Luft zwischen den Ebenen B und C. Es würde keinen Unterschied in diesem Betrage machen, wenn die Luft zwischen C und D in eine dünne Schicht zusammengepreßt würde, die bei C oder auch irgendwo oberhalb C liegt, solange die Luft zwischen B und C in einer gleichförmigen Schicht bleiben würde, die zwischen

B und C liegt und zu diesen Ebenen parallel ist. Es würde auch noch dasselbe sein, wenn wir Luft von oberhalb C herabbringen und in einer Schicht längs C in solchen Mengen anordnen würden, daß keine β-Strahlen durch sie hindurch gelangen könnten; oder wenn wir längs C eine Platte anordnen würden, die aus Atomen von nahezu demselben Atomgewicht wie das der Luftatome zusammengesetzt wäre. Wenn die Abstände der Ebenen von A bezw. b, c und d wären, und wenn wir eine exponentiale Verausgabung der β-Strahlen mit einem Raumkoeffizienten λ annehmen könnten, so würde die Ionisierung zwischen den Ebenen B und C in allen eben geschilderten Fällen $I\,(e^{-b\lambda} - e^{-c\lambda})$ sein, wenn I die Anfangsenergie der Strahlung beim Durchgang durch das Loch bei A ist. Wir brauchen uns nicht um Sekundärstrahlung von einer Platte bei C zu kümmern, die nur leichte Atome enthält, selbst trotzdem wir wissen, daß Kohlenstoff- und Sauerstoffatome einige β-Strahlen zurückgeben können: alle derartigen Effekte sind bereits in der Formel vollauf berücksichtigt.

Betrachten wir nunmehr einen γ-Strahlenstrom, der in normaler Richtung aufwärts durch die untere Begrenzungsplatte einer solchen Ionisierungskammer hindurchgeht. Die obere Platte kann aus Pappe oder irgendwelchem Material sein, das annähernd dasselbe durchschnittliche Atomgewicht hat wie die Luft.

Es sei k der Absorptionskoeffizient des Materiales der Platte für γ-Strahlen in dem Sinne, daß Strahlen von der Energie I beim Durchgange normal durch ein Blech, das dx Gramm per cm^2 wiegt, eine Energiemenge $kIdx$ verliert; k ist dann der Gewichtsabsorptionskoeffizient. Die Bedeutung ist, daß die Energie $kIdx$ die Energie von β-Strahlen wird, welche beim Beginn die Bewegungslinie der γ-Strahlen fortsetzen.

Es sei λ der entsprechende Koeffizient der Platte für β-Strahlen wie die, welche von diesen γ-Strahlen hervorgerufen werden. Das bedeutet: wenn man eine Schicht von demselben Materiale wie die Platte, die x Gramm per cm^2 wiegt, normal zu einem Strom von β-Strahlen von der Energie I anordnet, so beträgt die Energie, welche durch die Platte hindurchgeht und bei der Ionisierung der Luft auf der anderen Seite verausgabt wird, $Ie^{-\lambda x}$. Es ist bemerkenswert, daß, wenn die Luft durch irgendein anderes Gas, etwa ein schweres wie Methyljodid, ersetzt werden würde, daß dann das Gas mehr von der Strahlung in die Platte hinein zurücksenden würde, so daß dann mehr in der Platte und weniger in dem Gase verbraucht werden würde. Man könnte sagen, daß die

Absorption einer Platte von dem Gase oder dem sonstigen Material über ihr abhänge.

Es seien k' und λ' die entsprechenden Koeffizienten für die γ- und die β-Strahlen in der Luft.

Die β-Strahlen, die in einer Schicht vom Gewicht dx so tief unten in der Platte entsprungen sind, daß über ihr eine Schicht vom Gewicht x liegt, werden eine Energie $kIe^{kx}dx$ haben, wo I die Energie ist, welche die γ-Strahlen beim Eintritt in die Ionisierungskammer besitzen. Diese β-Strahlen bewegen sich zunächst direkt aufwärts auf die Kammer zu, und ein gewisser Bruchteil ihrer Energie, nämlich $e^{-\lambda x}$, wird durch die Schicht x hindurch in die Ionisierungskammer übertragen. Die gesamte austretende Energie ist somit $\int_0^t kIe^{(k-\lambda)x}dx$, und wenn die Platte dick genug ist, um alle β-Strahlen aufzuhalten, können wir die Dicke t gleich Unendlich setzen. Die austretende β-Strahlenenergie ist daher $kI/(\lambda - k)$, was sich praktisch auf kI/λ vereinfachen läßt, weil k klein gegen λ ist.

Die in der Ionisierungskammer hervorgerufene Ionisierung können wir zu $kI(1 - e^{-\lambda' D})/\lambda$ annehmen, wo D die Tiefe der Kammer, multipliziert mit der Dichte der Luft ist. Das ist nicht genau richtig, denn einige von den β-Strahlen werden gegen die Seitenwände der Kammer treffen, ohne die wir nicht auskommen können, und werden in der Luftschicht (vom Gewicht D) nicht so viel Energie verausgaben, wie sie nach der Definition von λ' sollten. Wenn wir ein Material hätten, daß alle β-Strahlen vollkommen zurückwürfe, so könnten wir diesen Fehler vermeiden; aber ein solches Material gibt es nicht. Wir können diesen Fehler sehr verringern, wenn wir eine weite, flache Kammer haben. Ein Fehler anderer Art besteht darin, daß wir λ' mit Bezug auf solche Strahlen definiert haben, die normal auf eine Luftschicht treffen, während die aus der Platte austretenden β-Strahlen sich nach allen Richtungen hin bewegen werden. Aber es ist nicht der Mühe wert, daß wir gerade jetzt versuchen, diese Fehler zu vermeiden; es ist wahrscheinlich ein noch größerer Fehler, daß wir ein Exponentialgesetz angenommen haben, und unser Ziel ist, ein theoretisches Ergebnis zu erhalten, das genügend genau ist, um uns zu sagen, was wir zu erwarten haben.

Wir haben nunmehr die Ionisierung infolge der seitens der γ-Strahlen in der Luft der Kammer hervorgerufenen β-Strahlen in Betracht zu ziehen. Das können wir durch direkte Rechnung tun, oder auf folgende Weise, die interessant scheint.

Wenn die Platte, die den Boden der Kammer bildet, durch eine Platte von nahezu demselben Atomgewicht wie die Luft in der Kammer ersetzt würde, dann würden die γ-Strahlen überall auf ihrem Laufe durch dieselbe Art von Atomen hindurchgehen. Betrachten wir eine kurze Bahn dieses Laufes, auf welcher keine große Absorption der γ-Strahlen stattfindet, so verwandeln Schichten gleichen Gewichtes gleiche Mengen γ-Strahlenenergie in β-Strahlenenergie und werden gleiche Ionisierung aufweisen, selbst obgleich die Ionisierung in einer beliebigen Schicht nicht ganz und gar von den in dieser Schicht gebildeten β-Strahlen herrührt. Die in irgendeiner Schicht auf Ionisierung verwandte Energie ist praktisch gleich der in dieser Schicht umgewandelten γ-Strahlenenergie; die Ionisierung in dieser besonderen Ionisierungskammer wird also durch $k'DI$ gemessen; das λ' geht nicht mit in die Rechnung ein. Wenn wir jetzt die Grundplatte mit den Konstanten k' und λ' durch die Platte mit den Konstanten k und λ ersetzen, so fügen wir eine Quelle der Ionisierung vom Betrage $kI(1-e^{-\lambda' D})/\lambda$ hinzu, nehmen aber eine Quelle der Ionisierung weg, deren Betrag, nach derselben Regel, $k'I(1-e^{-\lambda' D})/\lambda'$) ist. Wir bringen auch eine Platte an, welche einige der in der Luft der Kammer und in der Deckelplatte erzeugten β-Strahlen wirksamer zurückwirft, aber das sind nicht viele, und wir können sie vernachlässigen. Die Ionisierung in der Kammer wird also ausgedrückt durch

$$I\left\{Dk' + \left(\frac{k}{\lambda} - \frac{k'}{\lambda'}\right)(1 - e^{-\lambda' D})\right\}.$$

Wenn

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{k'}{\lambda'}$$

ist, so wird der Ausdruck einfach IDk', und die Beziehung zwischen Ionisierung und Druck, gemessen durch D, wird dann eine lineare Gleichung. Wenn k'/λ' größer ist als k/λ, so ist die Kurve konvex gegen die Druckachse, und wenn k'/λ' kleiner ist als k/λ, so ist sie konkav. Soviel ich weiß, sind niemals Versuche mit einer Ionisierungskammer von dieser Gestalt ausgeführt worden, bei denen γ-Strahlen verwandt worden wären, um Luft bei verschiedenen Drucken zu ionisieren. Bei den Versuchen von Kaye und Laby[1]) war die Ionisierungskammer ganz und gar aus einem Metall hergestellt, nämlich aus Aluminium; bei denen von W. Wilson[2]) bestand sie teils aus Messing

1) Phil. Mag., Dezember 1908.
2) Phil. Mag., Januar 1909.

und teils aus Aluminium. Wenn die γ-Strahlen durch einen Bleischirm hart gemacht worden sind, so sind k und k' nahezu gleich; tatsächlich sind die Absorptionskoeffizienten einer Anzahl von Substanzen nahezu dieselben. Nun sind die Absorptionskoeffizienten für β-Strahlen für leichte Atome etwas kleiner als für schwere, so daß k/λ kleiner ist als k'/λ', und die Kurve müßte in dem Falle, den ich betrachtet habe, leicht gegen die Druckachse konvex sein. Wenn die Boden- und die Deckelplatte beide aus Aluminium sind, so müßte die Kurve leicht konkav sein, wie ich gleich zeigen werde; Kaye und Laby haben gefunden, daß dies der Fall ist.

Für den Fall von γ-Strahlen ist λ'/D im allgemeinen klein, sofern nicht der Luftdruck in der Kammer sehr groß ist; der Ausdruck wird dann:

$$I\left\{\frac{Dk\lambda'}{\lambda}+\left(\frac{k'}{\lambda'}-\frac{k}{\lambda}\right)\frac{\lambda'^2D^2}{2}\right\}.$$

In diesem Ausdruck ist ein Glied enthalten, das D und mithin dem Druck proportional ist, aber es stellt nicht genau die Wirkung der γ-Strahlen auf die Luft dar, wie manche Forscher angenommen haben. Ebensowenig stellt es die Wirkung der von den Wandungen kommenden Sekundärstrahlen erschöpfend dar. Andererseits ist zuweilen behauptet worden, daß ein dem Quadrate des Druckes proportionales Glied erforderlich sein würde, um die Ionisierung darzustellen, die von den seitens der γ-Strahlen in dem Gase erzeugten β-Strahlen herrührt. Offenbar ist das nicht ganz richtig.

Im Falle von Röntgenstrahlen ist k gewöhnlich so viel größer als k', daß die letztgenannte Größe vernachlässigt werden kann, und $\lambda' D$ ist so groß, daß $e^{-\lambda' D}$ gleichfalls zu vernachlässigen ist. Das Exponentialglied muß nur dann beibehalten werden, wenn der Druck des Gases so gering ist, daß die in den Wandungen der Kammer entspringenden Kathodenstrahlen in merklichen Mengen hindurch gelangen können. Bei gewöhnlichen Drucken wird die Formel $I(Dk' + k/\lambda)$.

In dieser Form läßt sie sich experimentell prüfen. Es dürfte zweckmäßig sein, zu wiederholen, daß diese Formel unter der Voraussetzung abgeleitet ist, daß Röntgenstrahlen ein Gas nicht unmittelbar ionisieren, sondern mittelbar durch die vermittelnde Wirkung der Kathodenstrahlen, welche die Röntgenstrahlen in dem Metall, durch das sie eintreten, und in dem Gase, das sie durchlaufen, hervorbringen. Das Glied Ik/λ stellt die Wirkung dar, die von den Kathodenstrahlen aus dem Metall herrührt; IDk' stellt die Wirkung dar, die von den in dem Gase gebildeten Kathodenstrahlen herrührt. Das erste dieser

Glieder kann in einem gegebenen Falle experimentell bestimmt werden; das zweite läßt sich aus dem ersten berechnen, wenn man k/k', λ und D gemessen hat. Wenn man dann auch die Ionisierung experimentell gefunden hat, welche die Röntgenstrahlen (unmittelbar oder mittelbar) in dem Gase hervorbringen, so kann man sehen, ob die berechnete mittelbare Wirkung ausreicht, um sie ganz zu erklären, oder ob etwas übrig bleibt, was der unmittelbaren Wirkung der Röntgenstrahlen zugeschrieben werden muß.

Ich habe eine Reihe derartiger Versuche gemacht und habe dabei gefunden, daß die Ergebnisse stets unter der Annahme erklärt werden

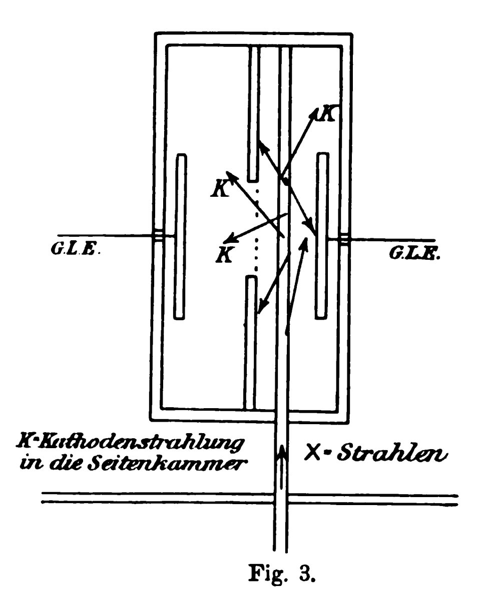


Fig. 3.

konnten, daß keine unmittelbare Wirkung der Röntgenstrahlen vorhanden war. Ein Beispiel wird zeigen, wieweit sich die Übereinstimmung für gewöhnlich erstreckte.

Es wurde eine Ionisierungskammer aus Messing hergestellt und, zur Vermeidung von Störungen seitens der sekundären Röntgenstrahlen aus dem Messing, mit Aluminium, und weiter, zum Ausschluß der Störungen infolge der sekundären Kathodenstrahlen aus dem Aluminium, nochmals mit Papier ausgekleidet. Die Kammer war zylindrisch; sie war 3,6 cm hoch bei einem Durchmesser von 10 cm. Ein Bündel primärer Röntgenstrahlen wurde längs der Achse durch eine Öffnung von 1 cm im Durchmesser hineingeschickt. Wenn eine Karte über die Öffnung und

neun Schichten Silberfolie auf die Karte auf der der Ionisierungskammer zugekehrten Seite gelegt wurden, so betrug der Strom in willkürlichem Maße 150,0 Skalenteile; wenn die Folien auf die andere Seite der Karte gelegt wurden, so betrug der Strom 70,3 Skalenteile. Der Unterschied von 79,7 Teilen rührte von den Kathodenstrahlen aus dem Silber her, das heißt, wir können Ik/λ zu 79,7 annehmen. Den Absorptionskoeffizienten k fand ich dann, indem ich verschiedene Schichtdicken Silber unter die Karte legte und für jeden Fall die Stromstärke maß. Die Kurve, die ich erhielt, als ich die Ergebnisse auftrug, wich nicht weit von einer Exponentialkurve ab und ergab für die Primärstrahlen nach dem Durchgange durch 9 Folien $k = 43,2$. Der gesuchte Absorptionskoeffizient ist der, welcher die Umwandlung in Kathodenstrahlenenergie unter Ausschluß sekundärer Röntgenstrahlen mißt. Es ist deshalb besser, das absorbierende Blatt dicht an die Ionisationskammer zu legen, so daß sekundäre Röntgenstrahlen aufgenommen werden können, obschon infolge der Verschiedenheit in der Qualität der primären und der sekundären Strahlen immer noch ein Fehler bestehen bleibt. Den Absorptionskoeffizienten für die β-Strahlen in Silber fand ich in der Weise, daß ich eine, zwei, vier, acht und zwölf Silberfolien auf die der Kammer zugekehrte Seite der Karte legte und das allmähliche Anwachsen der Kathodenstrahlenwirkung beobachtete; das ergab $\lambda = 3550$. Die Größe k wurde nicht direkt ermittelt. Der Absorptionskoeffizient von Karton wurde experimentell zu 2,28 bestimmt; Karton kann als Zellulose $C_6 H_{10} O_5$ angenommen werden, und man kann die Zahlen, die Thomson[1]) angegeben hat, benutzen, um zu zeigen, daß der Koeffizient der Luft im Verhältnis 8 : 7 größer sein muß als jener der Zellulose. Bei dieser letzten Rechnung ist das Absorptionsvermögen von H vernachlässigt, wodurch das Verhältnis möglicherweise zu groß wird; wir haben aber keine Daten, aus denen wir den Fehler bestimmen könnten; er muß klein sein. Das ergibt:

$$k' = 2,61;$$

schließlich erhält man:

$$D = 3,6 \times 0,0012 = 0,00432.$$

Folglich ist:

$$\begin{aligned} IDk' &= \frac{Ik}{\lambda} \cdot \lambda \cdot D \cdot \frac{k'}{k} \\ &= 79,7 \times 3550 \times 0,00432 \times \frac{2,61}{43,2} \\ &= 73,8, \end{aligned}$$

1) „Conduction of Electricity through Gases", 2. Aufl., S. 307.

während die Ionisierung, die ich tatsächlich fand, als sich die Karte der Kammer zunächst und die neun Silberfolien auf der Außenseite der Karte befanden, wie bereits festgestellt, 70,3 betrug. In diesem Falle war daher die Ionisierung etwas reichlich erklärt.

Im allgemeinen lieferten die übrigen Versuche Ergebnisse von ganz derselben Art; es würde ungerechtfertigt sein, wollte man unter den gegenwärtigen Verhältnissen eine genauere Bestätigung erwarten.

Der gewöhnliche Primärstrahl, der bei diesen Versuchen benutzt wurde, könnte wohl durch einen der Ströme homogener Röntgenstrahlen ersetzt werden, die uns Barkla aus verschiedenen Metallen hervorzubringen gelehrt hat. Neuere Arbeiten von Beatty[1]) und von Sadler[2]) liefern tatsächlich Ergebnisse, aus denen wir die gewünschten Aufschlüsse zum Teil erhalten können; aber keiner der beiden Verfasser hat Gelegenheit gehabt, den Wert von λ zu messen. Ferner findet sich keine Bestimmung der Größe k', des Absorptionskoeffizienten der Luft für homogene Röntgenstrahlen, veröffentlicht. Herr Sadler war so liebenswürdig, mir mitzuteilen, daß er für Kupferstrahlen $k' = 9{,}3$ findet. Unter Benutzung dieses Wertes, und unter der Annahme, daß λ in Silber dasselbe sei wie in Luft, obschon es vermutlich größer ist, finde ich, daß auf Grund der Ergebnisse von Beatty etwa zwei Drittel der Ionisierung Kathodenstrahlen zugeschrieben werden können; die Zahlen des letztgenannten Verfassers ergeben ein einigermaßen kleineres Verhältnis. Die Übereinstimmung würde besser sein, wenn man für λ einen größeren Wert annehmen würde. Außerdem verausgaben diese Strahlen besonders gern nur einen Teil ihrer Energie zur Erzeugung von Kathodenstrahlung in dem Metall, durch das sie eintreten; ein Teil der Energie wird für sekundäre Röntgenstrahlung verausgabt; oder, was in der Wirkung auf dasselbe herauskommt, ein Teil der Kathodenstrahlung wird leicht wieder in Röntgenstrahlung zurück verwandelt. Auf diese Weise liefert die Messung von Ik/λ einen zu kleinen Wert.

Es gibt noch eine Methode, nach der man zuweilen versucht, den von sekundären β-Strahlen herrührenden Ionisierungseffekt von dem vermutlichen Effekt zu trennen, der von der unmittelbaren Einwirkung der γ-Strahlen auf das Gas herrührt; ich meine die Methode des Magnetfeldes. Beispielsweise hat Kleeman[3]) auf diese Weise versucht, aus der Ionisierungskammer alle sekundären β-Strahlen abzu-

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. **15** (5), 416.
2) Phil. Mag., März 1910.
3) Proc. Roy. Soc. **82**, 358, 1909.

enken, und es ist ihm gelungen, den Ionisierungsstrom auf weniger als die Hälfte seines ursprünglichen Wertes herabzumindern. Da er indessen fand, daß ein beträchtlicher Effekt verblieb, den er mit den stärksten ihm zu Gebote stehenden Magnetfeldern nicht zu beseitigen vermochte, so schloß er, daß dieser Effekt von der unmittelbaren Einwirkung der γ-Strahlen auf das Gas herrühren müsse.

Der Effekt eines Magnetfeldes bildet jedoch eine sehr schwer zu lösende Frage. Man muß sich erinnern, daß das Feld tatsächlich auf manche Weise einen β-Strahleneffekt verstärken kann, während es ihn auf andere Weise verringert. Der Weg eines β-Strahles in der Kammer kann dadurch verlängert werden, daß ihm eine Kreisform aufgezwungen wird, und die von dem Teilchen herrührende Ionisierung kann vergrößert werden. Ferner werden β-Teilchen durch Anprall gegen die Atome der Oberflächen zerstreut, gegen die das Magnetfeld sie ablenkt, und infolge wiederholten Anpralls können sie trotz des Feldes beträchtliche Strecken durchwandern; das Feld tut nämlich nichts weiter, als daß es die geradlinigen Stücke der Bahn in kreisförmige verwandelt; es hat keinen Einfluß auf die Richtung, die das Teilchen nach einem Anprall einschlagen wird. Man kann nicht behaupten, daß die nach der Methode der magnetischen Ablenkung gewonnenen Ergebnisse bereits eine klare Deutung zulassen; weitere Untersuchungen in dieser Richtung sind dringend erforderlich.

Crowther hat einen Versuch beschrieben, aus dem er den Schluß gezogen hat, daß Röntgenstrahlen beim Durchgange durch ein Gas dieses unmittelbar ionisieren, und daß folglich die Kathodenstrahlen, die seitens der Röntgenstrahlen in dem Gase hervorgebracht werden, keine merkliche Ionisierungswirkung haben. Crowther sandte ein feines Röntgenstrahlenbündel so zwischen zwei parallelen Platten hindurch daß es keine von beiden berührte, und maß die Ionisierung bei verschiedenen Gasdrucken. Er fand, daß sie dem Druck sehr nahezu proportional war. Wenn aus den Atomen des Gases stammende Kathodenstrahlen für einen Teil der Ionisierung verantwortlich wären, so müßte die von ihnen herrührende Ionisierung einen ausgesprochenen Abfall zeigen, sobald der Gasdruck niedrig genug ist, um ihnen zu gestatten, auf eine der Platten aufzutreffen und somit ihre Bahn in dem Gase unvollendet zu lassen. Crowther konnte, wie schon gesagt, keine Abweichung von der Proportionalität mit dem Drucke finden und gelangte daher zu seinem Schlusse.

Es ist aber klar, daß dieser Versuch zu viel beweist. Eines der von ihm benutzten Gase war Methyljodid. Wenn Röntgenstrahlen auf

Jodatome treffen, so findet eine sehr reichliche Umwandlung in Kathodenstrahlen statt. Das kann man leicht zeigen, wenn man etwas Jodoform auf eine Karte verstreut, durch die Röntgenstrahlen in eine Ionisierungskammer eintreten; dann kann man unter ganz gewöhnlichen Verhältnissen den Strom verdoppeln. Legt man das dünnste Blättchen Seidenpapier, dessen Schichtdicke einer Luftschicht von 1,5 cm äquivalent ist, über das Jodoform, so wird diese Extrastrahlung absorbiert, und der Strom kehrt auf seinen früheren Wert zurück. Es ist ein sicher festgestelltes Prinzip, daß die Wirkung eines Atoms auf einen Röntgenstrahl dieselbe ist, einerlei, ob das Atom ein Teil eines festen Körpers ist oder eines Gases. Folglich findet eine reichliche Erzeugung von Kathodenstrahlen in dem Methyljodiddampf statt, durch den Röntgenstrahlen hindurchgehen [1]), und ein beträchtlicher Teil der Ionisierung des Gases wird durch diese Kathodenstrahlen verursacht. Der Betrag läßt sich aus den oben dargelegten Prinzipien berechnen; aber selbst wenn man die vollkommene Richtigkeit einer solchen Rechnung leugnen wollte, so ist doch klar, daß die Ionisierung durch Kathodenstrahlen stark ist. Trotzdem fand Crowther, daß überhaupt keine solche vorhanden war. Andrerseits hat Herr Edmonds im hiesigen Laboratorium gezeigt, daß, wenn man in einer der parallelen Platten des Crowtherschen Versuchs ein Loch anbringt und darüber ein Stück Drahtnetz legt, daß dann von dem Röntgenstrahlenstrom aus Kathodenstrahlen durch das Loch in Mengen gehen, die eine starke Zunahme zeigen, sobald der Luftdruck hinreichend erniedrigt wird. Die Entfernung von dem Röntgenstrahlenstrom bis zum Fenster beträgt ungefähr 1 cm, und der Ionisierungsstrom, den man auf der dem Strahlenstrome abgekehrten Seite des Netzes mißt, wächst schnell im Vergleich zu der Ionisierung in der Luft, durch welche die Röntgenstrahlen hindurchgehen; zunächst findet sich sogar eine absolute Zunahme trotz der Druckerniedrigung. Die Beziehung zwischen der Zunahme und den Druckänderungen ist ganz von der Art, die zu erwarten wäre, wenn die Ionisierung außerhalb des Gazefensters von Kathodenstrahlen herrührte, die in dem Röntgenstrahlenstrom gebildet werden und durch die Maschen des Drahtnetzes hindurchgehen.

Wenn die Ionisierung des Gases in einer Ionisierungskammer, durch welche γ-Strahlen hindurchgehen, ganz und gar von den β-

---

1) Es ist bemerkenswert, daß in einem Gemische aus Methyljodid und irgendeinem Gase mit niedrigem Atomgewicht die Jodatome für eine starke Ionisierung verantwortlich sein würden, aber nur ein Bruchteil der Ionen aus den Methyljodidmolekülen gebildet werden würde.

Strahlen verursacht wird, die aus den Wänden des Gefäßes oder aus den Atomen des Gases hervorgehen, dann rührt die Ionisierung, da die erste dieser β-Strahlenquellen für gewöhnlich weit bedeutender ist als die zweite, von einem Agens her, das sich nicht ändert, wenn man das Gas ändert, nämlich von den β-Strahlen aus den Gefäßwänden. Das Verhältnis der Ionisierung durch die γ-Strahlen in verschiedenen Gasen muß dasselbe sein wie das der Ionisierungen durch die β-Strahlen, und es zeigt sich, daß dies sehr genau der Fall ist, sofern nicht eine solche Menge Gas in der Kammer enthalten ist, daß die zweite β-Strahlenquelle Bedeutung gewinnt. Das tritt dann ein, wenn das Gas schwere Atome enthält, wie solche von Jod. In der nachstehenden Tabelle I sind die „Atomionisierungen" durch β- und durch γ-Strahlen zusammengestellt; die Tabelle zeigt den engen Parallelismus. Die Zahlen sind einer Arbeit von Kleeman[1]) entnommen.

Tabelle I.

	H	C	N	O	S	Cl	Br	J
β . . .	0,18	0,46	0,475	0,58	1,60	1,44	2,67	4,50
γ . . .	0,18	0,46	0,45	0,58	1,60	1,44	2,81	4,50

Wenn irgendein Teil der Ionisierung in dem Gase auf einer unmittelbaren Wirkung der γ-Strahlen beruhen würde, und wir die eben gegebene einfache Erklärung verwerfen müßten, so würden wir es sicher außerordentlich schwierig finden, die fast genaue Ähnlichkeit dieser beiden Zahlenreihen zu erklären. Dies würde für die Quantenhypothese gelten; wenn wir annehmen würden, daß die γ-Strahlen sich ausbreitende Impulse sind, die sich somit in jeder erdenklichen Weise von β-Strahlen unterscheiden, so würde eine Erklärung sicherlich hoffnungslos sein.

In Anbetracht aller dieser Gründe für und gegen das Vorhandensein einer unmittelbaren Ionisierung eines Gases durch Röntgen- und γ-Strahlen möchte ich schließen, daß uns die Quantenhypothese dazu führt, zu erwarten, daß es einen solchen Effekt nicht gibt, daß viele Versuche durchaus mit dieser Ansicht zusammenstimmen, und daß andere sehr wahrscheinlich eine gleiche Übereinstimmung zeigen werden wenn offenbare Mängel beseitigt sein werden.

Wir wollen deshalb diese Vereinfachung, wenigstens vorläufig, annehmen und wollen zur Betrachtung eines zweiten Problems der Ioni-

1) Proc. Roy. Soc. 79, 220, 1907.

sierungskammer übergehen, das wir nunmehr mit einigem Erfolg angreifen können, nämlich des Problems der beliebig gestalteten und ganz und gar aus einer beliebigen Substanz hergestellten Kammer.

Denken wir uns, ein Block aus irgendeinem Material werde von einem Strom von γ-Strahlen durchlaufen, und versuchen wir, soweit wir es vermögen, die gesamte Weglänge zu schätzen, welche β-Strahlen in irgendeinem Volumenelement in einer Sekunde, ohne Rücksicht auf die Richtung, bedecken. Diese Zahl wird in erster Linie von der Stärke der γ-Strahlung in der Nachbarschaft dieses Volumenelementes abhängen; nach Berücksichtigung dieses Faktors wird sie nur von zwei Sachen abhängen:

a) von der Anzahl der β-Strahlen, die in jeder Gewichtseinheit entstehen, d. h. von dem Absorptionskoeffizienten der Substanz für die γ-Strahlen;

b) von der Gewichtsmenge des Materials, die jeder β-Strahl durchläuft, ehe er verschwindet.

Wenn verschiedene β-Teilchen verschiedene Mengen Material durchlaufen, so müssen wir den Durchschnitt nehmen; diesen Durchschnittswert können wir die mittlere Reichweite, oder kurz die Reichweite nennen. Das Wichtige, was wir beachten müssen, ist, daß die Reichweite nicht durchweg eine gerade Linie zu sein braucht: das β-Teilchen kann auf seiner ganzen Bahn jede Anzahl von Wendungen und Drehungen ausführen, und die Reichweite ist die Bahnlänge, wenn man sie sich ausgestreckt denkt, oder vielmehr die Gewichtsmenge Material, welche das Teilchen durchläuft. Das Ablenkungsoval und die Zerstreuung, die das Oval darstellt, kommen gar nicht in Betracht. Wir wollen annehmen, k sei der Absorptionskoeffizient für die γ-Strahlen und d die Reichweite; dann ist die Summe der Strecken der β-Strahlen in der Volumeneinheit direkt proportional Ikd, wo I die Intensität der γ-Strahlen ist. Es ist vielleicht nicht zwecklos, eine Analogie anzuführen. Wenn man in jedem Quadratzentimeter eines Blattes Papier k Punkte willkürlich annehmen und von jedem Punkte aus eine Linie von der Länge d ziehen würde, dann würde die verwendete Menge Tinte und die Menge Tinte auf jedem Quadratzentimeter im Durchschnitt ganz dieselbe sein, ob die Linien gerade wären, oder gekrümmt, oder aus einer beliebigen Anzahl kurzer Strecken zickzackartig zusammengesetzt wären. Der gewöhnliche Absorptionskoeffizient für β-Strahlen ist eine Funktion von d und den Dimensionen des Ablenkungsovales. Wir haben es hier mit etwas viel Einfacherem zu tun. Wenn wir verschiedene Substanzen nehmen und annehmen, daß I

überall dasselbe ist, so wird die „β-Strahlendichte“ in jeder Substanz relativ durch kd dargestellt.

Nehmen wir an, in der Substanz werde ein Hohlraum hergestellt. Das macht überhaupt keinen Unterschied in dem Werte von kd irgendwo im Metall, selbst nicht an den Rändern des Hohlraums. Das folgt aus der Tatsache, daß jedes β-Teilchen eine Gewichtsmenge d an Substanz durchlaufen muß: der Durchgang durch den Hohlraum rechnet bei seinem Gesamtwege nicht mit. Die einzige Ungenauigkeit in diesem Satze entspringt aus dem Umstande, daß der Wert von I vielleicht nicht an allen Stellen der den Hohlraum umgebenden Substanz derselbe ist. Es wird sich ergeben, daß diese Ungenauigkeit im Hinblick auf unseren gegenwärtigen Zweck wenig zu bedeuten hat, und wir wollen sie nicht berücksichtigen. Dann können wir sagen, daß genau so viele β-Strahlen durch jede Volumeneinheit des Hohlraums hindurchgehen, wie hindurchgehen würden, wenn er mit Substanz der betrachteten Art erfüllt wäre, oder mit irgendeiner anderen Substanz mit demselben kd. Die Gestalt des Hohlraums ist unwesentlich. Wir können in der Tat annehmen, daß er im Innenraume eines Ionisierungsgefäßes liege, vorausgesetzt nur, daß die Wände dick genug sind, um den Durchgang von β-Strahlen nach irgendeiner Seite zu verhindern.

Es ist eigenartig, aber recht lehrreich, zu beachten, daß wenn wir eine Substanz ohne k hätten, aber mit dem Vermögen begabt, jeden auf sie auftreffenden β-Strahl zu reflektieren, und wenn wir aus dieser Substanz ein geschlossenes Gefäß hätten und γ-Strahlen hindurchjagten, daß wir dann folgende Ergebnisse erhalten würden: Wenn in dem Gefäße ein Vakuum bestände, so würde kd null sein; wenn ein einziges Atom irgendeiner gewöhnlichen Substanz in das Gefäß gebracht würde, so würde kd sogleich zu seinem vollen Werte für diese Substanz ansteigen und würde nicht wachsen, wenn wir zu diesem einen Atom irgendeine Anzahl von Atomen gleicher Art hinzufügten. Würden wir Atome anderer Arten hineinbringen, so würde ein Ausgleich stattfinden, und die Dichte der β-Strahlen würde $\Sigma k / \Sigma(^1/d)$ werden.

Wir wenden uns jetzt wieder unserem Hohlraum in der Substanz zu, die von γ-Strahlen durchlaufen wird. Die Einführung von Luft in diesen Hohlraum macht wenig Unterschied für den Wert von kd an verschiedenen Stellen des Hohlraums, es sei denn, daß das kd der Substanz beträchtlich von dem kd der Luft abweicht, und daß so viel Luft vorhanden ist, daß ein merklicher Bruchteil der β-Strahlenenergie aufgebraucht wird, wenn ein Strom solcher Teilchen den Hohlraum zu kreuzen versucht. Daher darf der Hohlraum nicht so groß und der

Luftdruck in seinem Innern nicht so stark sein, daß diese Ungenauigkeit ernstlich wird. Wenn in einem gegebenen Falle irgendwelche Bedenken in dieser Hinsicht bestehen sollten, so könnte man den Fall durch Verändern des Luftdrucks prüfen; wenn für die Darstellung der Beziehung zwischen Druck und Ionisierung eine gekrümmte Linie erforderlich sein sollte, so würde man die Anfangsstrecke der Kurve benutzen müssen, auf welcher der Druck klein ist. Diese Vorsicht ist für gewöhnlich unnötig, und wir können die Ionisierung in der Luft des Hohlraums als proportional kd annehmen. Wenn wir daher eine Anzahl von Ionisierungsgefäßen aus verschiedenen Materialien, aber von derselben Gestalt herstellen, und γ-Strahlen in sie hineingelangen lassen, so wird der Betrag der im Innern erzeugten Ionisierung ein Maß für das kd der Substanz sein. Der Versuch läßt sich zweckmäßig in der Weise ausführen, daß man eine Ionisierungskammer aus dickem Blei herstellt und verschiedenartiges Futter einsetzt. Die γ-Strahlen müssen natürlich innerhalb jedes Futters auf derselben Stärke erhalten werden, oder andernfalls muß man die etwaigen Unterschiede berücksichtigen.

Herr H. L. Porter hat kürzlich auf meine Veranlassung einige Versuche auf diese Weise ausgeführt, deren Ergebnisse die nachstehende Tabelle II zeigt. Die erste Spalte dieser Tabelle gibt das Material des Futters an, die zweite dessen Dicke; letztere war genügend groß, um in allen Fällen, vielleicht mit Ausnahme von Aluminium und Pappe, den wahren Wert von kd zu liefern. Die dritte Spalte gibt die Ergebnisse, die erhalten wurden, wenn die γ-Strahlen wenig mehr als die 0,47 cm dicke Bleiwandung der Ionisierungskammer durchdringen mußten, und die vierte Spalte die Ergebnisse, die erhalten wurden, wenn die Strahlen außerdem durch einen 1,1 cm dicken Bleischirm hindurchgehen mußten. Die Zahlen sind für Volumenverschiedenheiten und für

Tabelle II.

I. Metall	II. Dicke des Futters	III. *Ra* nicht abgeschirmt	IV. *Ra* abgeschirmt
Blei	—	100	100
Zinn	0,16	58	68
Zink	0,21	47	55
Eisen	0,155	45	54
Aluminium	0,21	40	49
Pappe	0,24	39	46

Verschiedenheiten in der Stärke der γ-Strahlen infolge von Absorption im Futter korrigiert.

Die Höhe der Kammer, die von zylindrischer Gestalt war, betrug 15 cm, der Durchmesser 9 cm. Das Radium wurde in der Achse des Zylinders, 10 cm von seinem einen Ende entfernt, angeordnet.

Die Unterschiede zwischen den Zahlen in den beiden letzten Spalten rühren tatsächlich nur von einer Änderung des relativen Wertes des Bleis her. Die Strahlen sind infolge des Durchgangs durch die weitere 1 cm starke Bleischicht so hart geworden, daß der Absorptionskoeffizient des Bleifutters auf denselben Wert gesunken ist wie jener der übrigen Metalle. Im ersten Falle findet eine besondere Erzeugung weicherer β-Strahlen durch das Blei statt, die im zweiten Falle nicht stattfindet.

Bei diesen Versuchen ist die Stärke der γ-Strahlen nicht überall in dem Hohlraum dieselbe, wie sie sein müßte; aber die Ungleichmäßigkeit kann auf die relativen Werte von kd für die verschiedenen Futter keinen großen Einfluß haben. Herr Porter findet, daß die Zahlen sich allerdings ein wenig verändern, wenn man das Radium in verschiedene Stellungen hin und her bewegt, aber die Änderungen sind so, wie man sie infolge von Änderungen in der Qualität der γ-Strahlen erwarten würde. In manchen Stellungen gehen die γ-Strahlen schräger durch die Wände und demgemäß durch eine größere Schichtdicke von Blei, so daß sie um so stärker gehärtet werden.

Wenn wir alle Fehler berücksichtigen, so haben wir immer noch eine Reihe von Zahlen, die mit beträchtlicher Genauigkeit die relativen Werte von kd für gewisse Substanzen und, da k für alle diese Substanzen praktisch dasselbe ist, die relativen Werte von d, der Reichweite des β-Teilchens, darstellen. Es dürfte gut sein, hier nochmals zu betonen, daß diese Reichweite nicht unmittelbar die Fähigkeit, Schirme aus verschiedenen Materialien zu durchdringen, wiedergibt; sie ist allerdings in der entgegengesetzten Richtung eine andere. Das Durchdringungsvermögen hängt auch von der Gestalt des Ablenkungsovals ab, das die zerstreuende Wirkung darstellt. Bei der Definition der Reichweite und bei dem Versuch, durch den diese gemessen wird, spielen Zerstreuung oder Reflexion oder sog. Sekundärstrahlung überhaupt nicht mit. Diese Versuche gestatten uns tatsächlich, einen der drei bereits erwähnten Gegenstände der Messung getrennt zu untersuchen, nämlich den Energieaufwand längs der Bahn des β-Teilchens, denn dieser muß die Länge der Bahn bestimmen.

Um eine geeignete Untersuchungsreihe über die Erscheinungen

an β-Strahlen ganz durchzuführen, ist es weiter erforderlich, die Gestalt des Ablenkungsovals in allen Fällen aufzufinden. Das kann durch Beobachtung der Zerstreuung der β-Strahlen nach verschiedenen Richtungen beim Durchgange durch sehr dünne Platten geschehen, da in solchen Fällen die Zerstreuung jedesmal von einem Zusammenstoß mit einem Atom herrührt, wie Madsen[1]) dargetan hat. Der dritte Messungsgegenstand ist die Gestaltsänderung; soviel wir wissen, ist diese beim β-Strahl unbedeutend, doch ist es wohl möglich, daß ein derartiger Effekt übersehen worden ist.

Solange auf diesen Gebieten nicht befriedigende Untersuchungen ausgeführt sind, ist es unmöglich, sichere Grundlagen für die Berechnung der Wirkungen zu finden, die zu beobachten sind, wenn man Blätter eines Materials über eine β-Strahlen aussendende Substanz legt, also für die Berechnung der sog. Absorptionskoeffizienten. Diese Koeffizienten müssen sich nämlich notwendig von einem Material zum andern und von einer Schichtdicke zur andern in verwickelter Weise ändern, denn sie sind implizite Funktionen der Reichweite und der Zerstreuung. Es übersteigt unser Vermögen, wenn wir versuchen, eine Theorie für die Absorption von β-Strahlen aufzustellen, solange diese Zwischenstufen noch keine feste Gestalt angenommen haben. H. W. Schmidt hat diese Lücke auszufüllen versucht, indem er aus einer großen Anzahl von Messungen der Absorptions- und der Zerstreuungskoeffizienten Rückschlüsse machte[2]). Er hat zwei Konstanten definiert, die er als „Reflexionskoeffizienten" und „wahren Absorptionskoeffizienten" bezeichnet. Der erstere stellt wirklich roh die Tatsachen des Ablenkungsovals dar, wenn das Oval auf seine Achse zurückgeführt und das Atom an verschiedene Stellen auf diese gebracht wird; der letztere stellt den Energieverbrauch längs der Bahn dar. Seine zwei Konstanten vertreten tatsächlich angenähert die beiden unabhängigen Gegenstände der Messung, die, wie wir gesehen haben, bei den β-Strahlen wichtig sind. Es ist daher sehr interessant, seine berechneten Werte für den wahren Absorptionskoeffizienten mit der Größe d zu vergleichen, die annähernd im umgekehrten Verhältnis zueinander stehen müßten. In welchem Umfange dies der Fall ist, zeigt die folgende Tabelle III. Die zweite Spalte gibt die Werte wieder, die Schmidt[3]) für die wahren Absorptionskoeffizienten der β-Strahlen des Urans berechnet hat, d. h. die Werte seiner Größe α/D. Ich glaube nicht, daß die Werte für

1) a. a. O.
2) S. auch Mc Celland and Hackett, Dublin Trans. **9**, 37, 1907.
3) Ann. d. Phys. (4) **23**, 671, 1907; dieses Jahrb. **5**, 451, 1908.

Radium gültig sind. Es muß aber durchaus zulässig sein, die ersteren an Stelle der letzteren zu gebrauchen, denn die β-Strahlen des Radiums unterscheiden sich hinsichtlich ihres Durchdringungsvermögens nicht sehr von den β-Strahlen des Urans; während die Werte von α/D für Uranium und für Aktinium relativ zueinander nahezu dieselben sind, haben doch die β-Strahlen des Aktiniums ein weit kleineres Durchdringungsvermögen als die des Urans. Die dritte Spalte gibt die relativen Werte von kd, oder praktisch von d, wieder, und die letzte Spalte das Produkt aus den Zahlen der beiden vorhergehenden Spalten.

Tabelle III.

Substanz	α/D	kd	$\alpha/D \times kd$
Blei	1,69	100	169
Zinn	2,14 (2,40)	68	145 (163)
Zink	3,00	55	165
Eisen	3,08	54	166
Aluminium	3,26	49	160
Pappe	3,32 [1])	46	153

Die Gleichmäßigkeit der Zahlen in der letzten Spalte wird nur beim Zinn ernstlich gestört. Sonderbarerweise fällt der Wert 2,14, den Schmidt für Zinn angibt, ganz außerhalb der Reihe der Werte, die er für alle übrigen Metalle angibt. Wenn man diese Werte aufträgt, und aus der Kurve einen Wert für Zinn entnimmt, so erhält man den Wert 2,40, und dieser führt auf einen Wert 163 in der letzten Spalte. Schmidts Werte von α/D für die β-Strahlen des Aktiniums zeigen diese Unregelmäßigkeit beim Zinn nicht.

Die Werte von d sind für die kleineren Atomgewichte deutlich niedriger. Die ganze Bahn eines β-Teilchens ist, bezogen auf gleiche Gewichtsmengen, tatsächlich in Blei größer als in Aluminium. Dennoch kann bekanntlich ein β-Teilchen einen schwereren Aluminiumschirm als einen Bleischirm durchdringen. Der Grund hierfür ist, daß die Bleiatome die β-Teilchen so viel stärker rückwärts wenden als die leichteren Atome. Im Blei beendet das Teilchen seinen Lauf viel näher an seinem Ausgangspunkte; in Wirklichkeit ist sein Lauf ein längerer, aber er enthält viel mehr Wendungen.

Es ist leicht ersichtlich, daß folgerichtig beträchtliche Unterschiede in den „Absorptionskurven" verschiedener Materialien vorhanden sein

1) Auf Grund späterer von Schmidt angegebener Zahlenwerte als für Kohlenstoff berechnet.

werden, d. h. in den Kurven, welche die Beziehung darstellen zwischen der Schichtdicke eines normal zur Bahn eines β-Strahlenstromes aufgestellten Schirmes und der Ionisierung in einer Kammer auf der anderen Seite dieses Schirmes, welche die Strahlen für gewöhnlich zu durchqueren vermögen. Ein β-Strahl, der durch Aluminium hindurchgeht, verhält sich weit ähnlicher einem α-Teilchen, als wenn er durch Blei hindurchgeht, denn er ist im ersteren Falle einer Ablenkung weniger ausgesetzt, und das α-Teilchen zeigt sehr wenig Abweichungen von einer geradlinigen Bahn. Die Absorptionskurve des β-Strahles in Aluminium müßte daher der eines α-Teilchens ähnlicher sein als

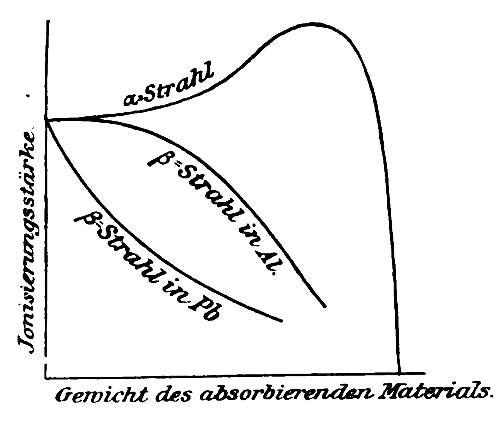


Fig. 4.

die Kurve des β-Strahles in Blei. Nun verursacht tatsächlich das α-Teilchen stärkere Ionisierung, wenn man Schirme in seinen Weg stellt, sofern der Schirm nicht zu dick ist, als wenn es unbehindert ist; d. h. die Kurve, welche die Schirmdicke zur Abszisse und die Ionisierung jenseits des Schirmes zur Ordinate hat, steigt zunächst an; darauf fällt sie schnell zur x-Achse ab. Der Versuch lehrt, daß die Absorptionskurven für β-Strahlen in Aluminium wirklich eine Spur dieser Eigentümlichkeit besitzen, denn sie fallen erst langsam und hernach schneller ab. Andrerseits ähnelt die Absorptionskurve für Blei mehr einer Exponentialkurve, wie dies zu erwarten ist, da die Zerstreuung die überwiegende Ursache der Absorption ist.

Sir J. J. Thomson hat kürzlich eine Theorie der Zerstreuung in schneller Bewegung befindlicher elektrisch geladener Teilchen veröffentlicht [1]). Diese scheint mir auf den vorliegenden Fall nicht anwendbar

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. **15** (5), 465.

zu sein, denn sie betrachtet die Zerstreuung als beruhend auf einer Menge kleiner Ablenkungen, die das Teilchen beim Vorübergang an den verschiedenen Zentren positiver und negativer Kraft in den Atomen erfährt, wobei sämtliche Zentren unabhängig voneinander wirken. Abgesehen von der Frage, ob es wahrscheinlich ist, daß die positiven und die negativen Zentren einander in ihren Wirkungen nicht stören, ist die Beweisführung auf solche Fälle beschränkt, in denen die gesamte Ablenkung so gering ist, daß das Teilchen, wenn es auf der andern Seite aus dem Schirm austritt, sich kaum aus seiner ursprünglichen Richtung herausbewegt hat. Das ist deshalb notwendig, weil angenommen wird, daß die Ablenkung das Mittel aus einer Anzahl von Ablenkungen ist, und weil bei der Überlegung stillschweigend angenommen wird, daß alle diese Ablenkungen auf der ganzen Durchgangsbahn des Teilchens durch die absorbierende Schicht symmetrisch um die ursprüngliche Richtung des Teilchens gruppiert sind. Die Zerstreuung eines β-Strahlenbündels wird so angesehen, als ob sich das ganze Bündel allmählich weiter öffnete, und die Rechnungen beziehen sich auf einen Zustand, in dem die absorbierende Schicht so dünn ist, daß nur schwach zerstreute Strahlen Beachtung verdienen. Tatsächlich gibt es einen solchen Zustand nicht; wie dünn auch die Platte sein mag, die stark zerstreuten Strahlen stehen immer in einem gewissen Verhältnis zu den schwach zerstreuten, und dieses Verhältnis ändert sich nicht, wenn die Schichtdicke vergrößert wird, es sei denn, daß diese Verstärkung zu weit getrieben wird. Von Anfang an muß man große Ablenkungen berücksichtigen. Die vielen geringen Ablenkungen, die das β-Teilchen längs der verhältnismäßig geraden Strecken seiner Bahn erfährt, sind von keiner praktischen Bedeutung, von wenig größerer Bedeutung als beim α-Teilchen. Überdies spielt, solange die Platte noch ziemlich dünn ist, ein andrer wichtiger Effekt mit, nämlich der Geschwindigkeitsverlust, und gerade das Wechselspiel dieser beiden verursacht die Unterschiede in den Absorptionskurven. Crowther[1]) zeigt Absorptionskurven von Aluminium und von Platin. Diese Kurven zeigen die eben erörterten besonderen charakteristischen Eigenschaften; ich glaube aber, es ist nur ein Zufall, daß die Aluminiumkurve sich der von Sir J. J. Thomson abgeleiteten Kurve anpaßt. Die Kurve für Platin will sich der Theorie nicht in derselben Weise anpassen, und Crowther nimmt an, daß Sekundärstrahlung vorhanden sein und für den Mangel an Übereinstimmung verantwortlich sein muß; es scheint

1) Proc. Cambr. Phil. Soc. **15** (5), 442.

jedoch kein rechter Grund vorzuliegen, Sekundärstrahlung als Ursache des Fehlers zu wählen. Dagegen führt die Quantenhypothese auf natürlichem Wege zu einer einfachen Erklärung für die allgemeine Gestalt der Kurven sowohl für Aluminium als auch für Platin.

Bei den β- und den Kathodenstrahlen wissen wir sehr wenig über das dritte der Phänomene, die ich oben zu unterscheiden versucht habe, nämlich über die Gestaltsänderung. Die Verwandlung von β-Strahlen in γ-Strahlen wird häufig ganz und gar angezweifelt; es kann aber kaum richtig sein, sie zu leugnen, denn wenn die Anzahl der von einer gegebenen Anzahl β-Strahlen erzeugten γ-Strahlen verhältnismäßig so klein wäre wie die der von einem Kathodenstrahlenstrom erzeugten Röntgenstrahlen, so würde der von den γ-Strahlen hervorgerufene Effekt fast unmerklich sein. Die Umwandlung von Kathodenstrahlen in Röntgenstrahlen ist indessen ein ganz augenscheinlicher und gewöhnlicher Vorgang, und es ist recht auffallend, daß so wenig getan worden ist, um seine Gesetze aufzudecken. Es würde sehr nützlich sein, zu wissen, ob es eine kritische Geschwindigkeit oder mehr als eine kritische Geschwindigkeit gibt, mit der ein Elektron auf ein Atom auftreffen muß, damit ein Röntgenstrahleneffekt entsteht. Wir wollen annehmen, es gebe eine Geschwindigkeit, die ein auf ein gegebenes Atom auffallender Kathodenstrahl notwendig besitzen muß, damit die Umwandlung stattfinden kann; das erscheint durchaus nicht unwahrscheinlich, wenn man das allgemeine Verhalten der Röntgenröhren in Betracht zieht. Wir wollen weiter annehmen, daß die kritische Geschwindigkeit mit dem Atomgewicht wächst, eine Annahme, zu deren Gunsten sich auch schon manches sagen läßt. Dann haben wir anscheinend vernünftige Aussicht, die sehr merkwürdigen Erscheinungen der homogenen sekundären Röntgenstrahlungen zu erklären, die Barkla entdeckt hat. Die Erklärung, die Barkla selbst gegeben hat, steht keineswegs in Einklang mit den Gründen, die ich oben auseinanderzusetzen versucht habe. Barkla nimmt an, daß der primäre Impuls beim Vorübergange ein Atom erschüttert und es veranlaßt, seine eigenen charakteristischen Zitterbewegungen von sich zu geben. Das führt aber zu der Annahme, daß ein einziger primärer Röntgenstrahl die Ursache vieler sekundärer Röntgenstrahlen ist.

Wir müssen erklären, wieso ein einziges Primärquantum — ein Röntgenstrahl — nach dem Zusammenstoße mit einem gewissen Atom durch ein sekundäres Röntgenstrahlquantum ersetzt wird, wobei die Energie des sekundären für das Atom charakteristisch ist, und nicht für das primäre, und seine Bewegungsrichtung ebenfalls von dem

primären, d. h. von der Bewegungsrichtung des primären, unabhängig ist. Wir müssen weiter erklären, wieso der Röntgenstrahl, der von Zink ausgesandt worden ist, das Kupferatom dazu anregen kann, seinen eigenen charakteristischen Röntgenstrahl auszusenden, und warum der umgekehrte Vorgang nicht eintritt, warum der Röntgenstrahl des Kupfers den Röntgenstrahl des Zinks nicht zu erregen vermag. Wir wollen von Zink kommende Röntgenstrahlen, d. h. sekundäre Röntgenstrahlen, die von einer Zinkplatte herkommen, auf die hinreichend harte Röntgenstrahlen fallen, wir wollen solche Strahlen auf eine Kupferplatte fallen lassen. Ihre Energie wird allmählich in Energie von Kathodenstrahlen verwandelt, welche ein gewisses bestimmtes Durchdringungsvermögen besitzen, d. h. eine gewisse bestimmte Geschwindigkeit (oder vielleicht Durchschnittsgeschwindigkeit), wie Sadler gezeigt hat. Diese Kathodenstrahlen besitzen mehr als die kritische Geschwindigkeit für Kupfer; wir können uns denken, daß sie sich im Zink zerstreuen und dabei sehr schnell jede ursprüngliche Bewegungsrichtung verlieren und an Geschwindigkeit abnehmen. Wenn sie die kritische Geschwindigkeit für Kupfer erreichen und das Maximum der Gestaltsänderung stattfindet, so werden die charakteristischen Röntgenstrahlen des Kupfers nach allen Richtungen hervorschießen. Wenn sie diese Geschwindigkeit ohne Umwandlung überschreiten, so wird ihre Energie einfach an die Kupferatome verausgabt und verwandelt sich dabei in der gewöhnlichen Weise in Wärme. Wenn man aber Röntgenstrahlen, die auf irgendeine Weise in einer Kupferplatte erzeugt worden sind, auf eine Zinkplatte fallen und dort Kathodenstrahlen bilden läßt, so liegt die Geschwindigkeit dieser letzteren unterhalb der kritischen Geschwindigkeit für Zink, und es werden keine für Zink charakteristischen Röntgenstrahlen erzeugt. Somit sind alle Effekte Barklas qualitativ erklärt. Solange die Verwandlung von Kathodenstrahlenenergie in Röntgenstrahlenenergie nicht erschöpfender erforscht ist, solange kann eine solche Hypothese nichts weiter sein als eine vorläufige, aber sie erscheint einfach und vernunftgemäß und führt auf erfolgversprechende Forschungswege.

Ich habe auf den vorstehenden Blättern versucht, den Folgen aus der Annahme der „Quantenhypothese" für die Röntgen- und γ-Strahlen nachzugehen, und zu zeigen, wie sie uns dazu führt, unsere Anschauungen über bekannte Theorien und unsere Deutung bekannter Versuche umzubilden. Da so vieles in Betracht zu ziehen ist, so ist die Erörterung, wie ich fürchte, ein wenig langatmig geworden; ich glaube

aber, das Ergebnis ist einfach. Wir müssen uns denken, daß jedes Quantum anfänglich einen gewissen Energievorrat besitzt, den es auf seinem Wege allmählich verausgabt; das Ergebnis hiervon ist die Ionisierung des Materials, durch das es hindurchgeht; es findet kein plötzlicher Energiezuwachs und kein plötzlicher Energieverlust statt; die Bahn ist nicht notwendig geradlinig, sondern setzt sich aus einer Anzahl mehr oder minder geradliniger kleiner Stücke zusammen, wobei die Ablenkungen oder Wendungen die Folgen intraatomischer Zusammenstöße sind; die β-Strahlen sind solchen Ablenkungen sehr leicht ausgesetzt und die Kathodenstrahlen erst recht. Es können gewisse Gestaltsänderungen stattfinden, solche von γ-Strahlen in β-Strahlen, von Röntgenstrahlen in Kathodenstrahlen, usw.; aber in derartigen Fällen wird die Energie übertragen und in manchen Fällen wenigstens die Bewegungsgröße. Das Wesentliche von allem ist die Erkenntnis von der Individualität jedes Quantums, der es von seiner Entstehung durch alle seine Richtungsänderungen und zuweilen auch Gestaltsänderungen folgen muß, bis seine allmählich abnehmende Energie zu klein wird, um es noch unterscheiden zu lassen.

(Nach Phil. Mag. (6) **20**, 385—416, 1910 aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 18. Oktober 1910.)

Folgerungen über die Natur des Lichtes aus Beobachtungen über die Interferenz.

Von J. Stark.

Eine kürzlich in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften erschienene Abhandlung, die demnächst in den Annalen der Physik abgedruckt wird, trägt den Titel: „Zahl der Emissionszentren und Intensitätsverhältnis verschiedener Interferenzordnungen. I. Gitterinterferenz“. Eine gleichzeitig mit dieser erscheinende Abhandlung von mir und W. Steubing beschäftigt sich mit dem gleichen Problem für den Fall der Newtonschen Interferenz. Von befreundeter Seite ist mir erklärt worden, die theoretischen Auseinandersetzungen jener Abhandlung seien so kurz gehalten, daß sie schwer verständlich seien. Dies veranlaßt mich, hier eingehender die Folgerungen zu besprechen,

welche über die Natur des Lichtes aus Interferenzbeobachtungen gezogen worden sind oder gezogen werden können.

Es erscheint ja zunächst müßig und überflüssig, heutzutage noch ein Wort über die Natur des Lichtes zu verlieren. Wird doch seit mehr als einem Jahrhundert in den Lehrbüchern der Satz als eine unerschütterliche Erkenntnis vorgetragen, daß das Licht in Gleichgewichtsstörungen besteht, die sich von einer Lichtquelle aus in das umgebende Medium, den Licht- oder Weltäther, in Form einer transversalen Wellenbewegung fortpflanzen. Dieses Medium denkt man sich als ein raumzeitliches Kontinuum und läßt Gleichgewichtsstörungen oder Deformationen nach dem Gesetz der Zusammensetzung zweier in einem Punkte angreifender Kräfte sich überlagern. Ferner nimmt man an, daß längs der Richtung der Fortpflanzung die Gleichgewichtsstörung des Mediums, der Lichtvektor, eine Sinusfunktion des Verhältnisses des Weges x in dieser Richtung zur Wellenlänge λ sei, ferner daß die Amplitude der Wellenbewegung längs x und auch die Phasendifferenz verschiedener Punkte längs x unabhängig von der Zeit t sei. Durch diese Annahme wird die geometrische Optik zu einer Kinematik; die fundamentale Gleichung für den Lichtvektor, mit welcher diese operiert, ist

$$\mathfrak{E}_y = a \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} + \varphi\right),$$

wo a ausschließlich eine Funktion des Abstandes des betrachteten Mediumpunktes vom Emissionszentrum und φ eine Konstante ist.

Nun ist die geometrische Optik auf Grund dieser Annahmen und Vorstellungen über die Struktur des sich fortpflanzenden Lichtes in großartiger Weise entwickelt worden. In sehr vielen Fällen hat sich eine vollkommene Übereinstimmung zwischen der theoretisch errechneten und der experimentell beobachteten Geometrie eines Lichtstrahlenfeldes ergeben. Dürfen wir darum nicht mit Recht kritiklos an die Wahrheit jener Annahme über die Natur des Lichtes glauben? Ist es nicht eine in Unwissenheit wurzelnde Spekulation, ein phantastischer Eigensinn, wenn jemand die Frage nach der Grenze der Brauchbarkeit jener Annahmen aufwirft, wenn er die Beschreibung neuer möglicher Erscheinungen nicht von der mathematischen Theorie auf Grund einer unantastbaren Voraussetzung sich geben lassen, sondern durch die Beobachtung ihren Verlauf und ihr Gesetz kennen lernen will?

Nun die lernende Menschheit hat schon öfter Theoreme als Wahrheiten angebetet, die sie einige Jahrhunderte später als schweren Irrtum verwarf. Die Gelehrtheit des ptolemäischen Theorems vom Sonnen-

system steht derjenigen des kopernikanischen Theorems nicht nach. Von der realen Existenz zweier magnetischer Fluida war man viele Jahre lang ebenso fest überzeugt, wie man heute überzeugt ist, daß die magnetischen Erscheinungen lediglich Wirkungen der relativen Bewegung elektrischer Fluida sind. Und doch hat man aus der Annahme der Existenz von magnetischen Polen und magnetischen Belegungen eine große Anzahl von Folgerungen über ponderomotorische Kräfte errechnet und in Übereinstimmung mit der Erfahrung befunden. Und nehmen wir an, es hätte sich die Physik der elastischen Körper entwickelt, ohne daß die Chemie sich gleichzeitig entwickelt hätte, dann würden wir heute fest überzeugt sein, daß die elastischen Körper und Medien bis zu beliebig kleinen Raumteilen kontinuierlich seien, und würden die Qualifikation als Physiker einem Menschen absprechen, der die experimentellen Konsequenzen aus der Annahme ziehen will, daß die Körper aus zählbaren, nicht weiter teilbaren Individuen diskontinuierlich sich zusammensetzen.

Diese Erinnerung an die Wandelbarkeit menschlicher Überzeugungen mag diejenigen, welche sich als Wächter der Mediumdynamik fühlen, veranlassen, zu gestatten, daß die Frage diskutiert wird, wie weit die bisher üblichen Annahmen von der Natur des Lichtes auf die bis jetzt vorliegenden Erfahrungen anwendbar und zu deren Darstellung im menschlichen Denken notwendig sind.

Von dieser Erlaubnis Gebrauch machend, muß ich nun leider die Ansicht wiederholen, daß die Annahme eines unbegrenzt kontinuierlichen Lichtäthers, eines unabhängig vom Licht existierenden Mediums, für die Entwicklung der geometrischen Optik eine überflüssige Hilfsvorstellung und für die Erforschung der Struktur des Lichtes eine direkt hinderliche, aprioristisch antizipierende Fiktion ist. Ihren psychischen Ursprung hat die Fiktion des Lichtäthers in der Analogisierung von der Wellenbewegung in einem elastischen Medium auf den raumzeitlich periodischen Zustand in den Lichtbündeln, an welchen der Mensch zumeist mit seinem Auge Beobachtungen anstellt. Im Banne dieser Analogisierung erklärt mancher Kopf, ohne Träger könne er sich eine Wellenbewegung oder eine Gleichgewichtsstörung nicht vorstellen; er kommt dabei unbewußt mit sich überein, bei dem Worte Träger mit dem Fragen nach Voraussetzungen aufzuhören und das vom menschlichen Denken immer wieder verlangte Absolute oder Primäre in dem Träger oder Medium eines Phänomens zu sehen. Gewiß, wir müssen uns entschließen, zur Darstellung einer Erscheinung eine Größe als primär zu wählen, an der wir sekundär raumzeitliche Änderungen verfolgen. Aber warum wollen wir als solche

Größe ein gedachtes Etwas wählen, an dem wir bis jetzt direkt noch keine einzige Beobachtung oder Messung anstellen konnten? Warum wollen wir bei der Analyse der Natur des Lichtes nicht diejenige Substanz als primär nehmen, welche der Messung zugänglich ist und welche wir auch in den übrigen Teilen der Physik als eine Substanz eingeführt haben, deren raumzeitliche Struktur veränderlich, deren Menge unveränderlich ist? Es ist das die in einem Lichtbündel enthaltene Energie.

Wenn es in einer so ernsten Sache, wie es die durch das Alter und den Glauben mehrerer Generationen geheiligte Hypothese des Lichtäthers ist, erlaubt ist, einen Vergleich mit einem Denkerlebnis des jungen menschlichen Gehirns zu ziehen, so möchte ich einen Kopf, der erklärt, ohne die Ätherhypothese sich keine Optik denken zu können, vergleichen mit einem Kinde, das gestützt und gehalten von der Hand eines Erwachsenen gehen gelernt hat, aber nun sich nicht entschließen will, ohne diese Hand, allein seinen Füßen vertrauend, zu gehen, weil es sich das Gehen ohne das Hilfsmittel einer stützenden Hand nicht denken kann.

Wir wollen also nicht von der Hypothese ausgehen, daß das Licht eine periodische Gleichgewichtsstörung eines Mediums sei, sondern versuchen, soweit es möglich ist, aus Erfahrungen Aufschluß über die Natur und Struktur des Lichtes zu gewinnen.

Aus der Tatsache, daß die thermische Energie eines Körpers infolge der Absorption von Licht sich vergrößert, schließen wir, daß in einem Lichtbündel Energie enthalten ist. Wir wissen aus verschiedenartigen Erfahrungen, daß die Energie in verschiedenartigen Formen der Beobachtung sich darbieten kann. Wir erklären darum die Lichtenergie als eine beobachtbare Energieform.

Aus den bekannten Beobachtungen und Messungen über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes folgt, daß die Lichtenergie relativ zu ihrer Quelle oder relativ zu einem relativ zu dieser ruhenden Beobachter eine von der Quelle fortgerichtete Geschwindigkeit besitzt, deren Betrag im materiefreien Raum $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec^{-1} ist. Wie weiter die experimentelle Beobachtung ergeben hat, ist die Geschwindigkeit des Lichtes in Wasser kleiner als in Luft oder in dem materiefreien Raum.

Lassen wir ein Lichtbündel auf die Grenzfläche von Luft und Wasser fallen, so beobachten wir, daß in der Grenzfläche eine Teilung des Bündels eintritt, indem ein Bündel in das Wasser hineinläuft, ein Bündel in den Luftraum zurückläuft. Es ist denkbar, daß hierbei die

Lichtenergie eines jeden Elementes des Volumens der Lichtenergie in einen gebrochenen und einen reflektierten Anteil zerlegt wird; es ist aber auch denkbar, daß die Energie der Volumenelemente von gewisser Größe ungeteilt bleibt, indes ein Teil der mit Lichtenergie gefüllten Volumenelemente durch die Grenzfläche in den Wasserraum weiterläuft, der andere Teil von der Grenzfläche in den Luftraum zurückläuft. Welche von diesen denkbaren Möglichkeiten wirklich ist, müssen wir der Entscheidung durch die Erfahrung vorbehalten lassen.

Das geometrische Gesetz der Teilung eines Lichtbündels an der ebenen Grenzfläche zweier Räume von der Lichtgeschwindigkeit v_1 und v_2 ist gemäß Erfahrung $\frac{\sin\varphi_1}{\sin\varphi_2} = n = \frac{v_1}{v_2}$, wo φ_1 und φ_2 die Winkel des einfallenden und des gebrochenen Bündels mit der Normale der Fläche ist; das reflektierte Bündel bildet mit der Normalen den Winkel φ_1.

Die Erscheinung der Teilung eines Lichtbündels an der Grenzfläche zweier Räume, in denen die Lichtgeschwindigkeit verschieden groß ist, benützen wir nun, um den Zustand der Lichtenergie längs der Fortpflanzungsrichtung zu untersuchen. Wir stellen uns nämlich die Aufgabe, die Wirkung eines Lichtbündels auf ein zweites Lichtbündel für den Fall zu ermitteln, daß das eine Lichtbündel nach derselben Stelle der Grenzfläche zweier Räume wie das andere Lichtbündel geleitet wird. Es ist dann denkbar, daß die zwei Lichtenergiebündel bei der Konkurrenz um denselben Raumteil an der Grenzfläche eine Wirkung aufeinander ausüben, die in der Menge der auf der einen Seite der Grenzfläche auftretenden Lichtenergie uns bemerkbar wird. Dieses Problem der Wirkung zwischen zwei Lichtenergiebündeln stellen wir uns für den speziellen Fall, daß die zwei Bündel durch Teilung aus demselben Bündel entstanden sind.

Die vorstehende Idee eines Versuches verwirklichen wir in folgender Versuchsanordnung (Fig. 1). Wir lassen ein breites Bündel des Lichtes von Natriumdampf einer für sich nichtleuchtenden Bunsenflamme auf eine sehr dünne planparallele Luftschicht fallen, die auf ihren beiden Seiten von Glas begrenzt ist. Die eine Glasfläche soll feststehen, die andere parallel mit sich verschiebbar sein; die Dicke a der Luftschicht soll sich also kontinuierlich ändern lassen. Der Einfallswinkel des Lichtbündels sei φ. Wir verfolgen nun die Vorgänge an einem sehr dünnen Teilbündel $1^{(1)}$, das in einiger Entfernung von der Oberfläche des ganzen Bündels verläuft. Wenn bei der Fortpflanzung sein Anfang an der ersten Grenzfläche (Glas-Luft) eintrifft, wird es gleichzeitig mit

den benachbarten Teilbündeln zum Teil in die Luftschicht gebrochen, zum Teil in das Glas reflektiert. Das gebrochene Teilbündel $1^{(2)}$ erfährt an der zweiten Grenzfläche eine neue Reflexion in die Luftschicht, trifft als Teilbündel $1^{(3)}$ an dem Punkt J der ersten Grenzfläche ein und würde einen gebrochenen Strahl $1^{(4)}$ in das Glas liefern, wenn es allein zusammen mit den benachbarten Teilbündeln in den Glasraum G_1 G_1 eindringen würde. Strömt indes die Lichtenergie in dem einfallenden Bündel $S^{(1)}$ weiter an die erste Grenzfläche, so trifft ein Teilbündel $2^{(1)}$ in J auf das Teilbündel $1^{(3)}$; die Energien der zwei Teilbündel können dann in dem punktförmigen Flächenelement J eine wechselseitige Wirkung aufeinander ausüben. Da wir so mit sehr großer Annäherung jedem Teilbündel von der Art $2^{(1)}$ ein Teilbündel von der Art $1^{(3)}$ in der ersten Grenzfläche zuordnen können, so unter-

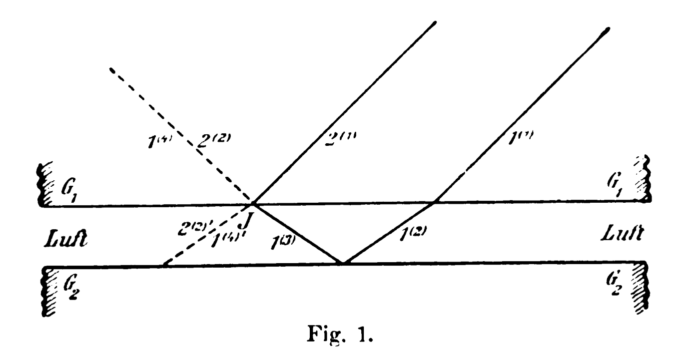


Fig. 1.

liegt der größte Teil des in das Glas reflektierten Lichtes einer jedenfalls denkbaren Wechselwirkung zweier Lichtenergiebündel in jener Grenzfläche. Oder es beteiligt sich nunmehr an dem Vorgang der Teilung eines Lichtbündelstückes B_2 an der Grenze zweier optischer Räume (v_1 und v_2) ein aus dem zweiten Raum kommendes Lichtbündel, das ein Teil eines Lichtbündelstückes B_1 ist, welches demselben Lichtbündel angehört, aber um die Zeitdifferenz $t_1 - t_2$ früher die Grenzfläche passiert hat. Ist v_1 die Lichtgeschwindigkeit in Glas, v_2 diejenige in Luft, so ist, wie eine leichte Rechnung ergibt,

$$t_1 - t_2 = \frac{2a}{v_2 \cos \varphi_2} [1 - \sin^2 \varphi_2].$$

Dieser Zeitdifferenz der Querschnitte Q_1 und Q_2 entspricht im ungeteilten einfallenden Strahlenbündel der Abstand $x_1 - x_2 = (t_1 - t_2) v_1$.

Nun hat freilich das Teilbündel $1^{(3)}$ jedenfalls nicht mehr den gleichen Energiegehalt wie das ungeteilte Bündel $1^{(1)}$. Es ist indes

denkbar, daß die Struktur der Energie des Teilbündels $1^{(3)}$ trotz zweier Teilungen der Struktur vor der Teilung bis zu einem gewissen Grad ähnlich geblieben ist. Ferner müssen wir beachten, daß das Teilbündel $2^{(1)}$ verschieden von dem Teilbündel $1^{(1)}$ ist. Da indes der Abstand zwischen ihnen ($2\,a\,\mathrm{tg}\,\varphi_2 \cos\varphi_1$) klein ist, so ist es denkbar, daß die Strukturen der Energie der zwei benachbarten Teilbündel $1^{(1)}$ und $2^{(1)}$ in demselben Querschnitt des ungeteilten Bündels bis zu einem gewissen Grad ähnlich sind. Endlich ist drittens denkbar, daß die Strukturen der Energie in der Nähe der Querschnitte Q_1 und Q_2 bis zu einem gewissen Grade einander ähnlich sind.

Sind nun diese drei Denkbarkeiten für eine Lichtart, z. B. für das von uns gewählte Natriumlicht, gleichzeitig wenigstens für den größten Teil der Lichtenergie verwirklicht, so sind die Strukturen der Energien der zwei Bündel $1^{(3)}$ und $2^{(1)}$ in der Nähe von J bis zu einem gewissen Grade einander ähnlich und wir können, trotzdem die Lichtenergie relativ zu uns eine für unsere Begriffe ungeheure Geschwindigkeit besitzt, Versuche über die wechselseitige Wirkung von Lichtenergien ähnlicher Struktur anstellen, indem wir als Indikator des Resultates dieser wechselseitigen Wirkung die mittlere Intensität des Lichtes benützen, welches an der vorderen Fläche der Luftschicht in unserer Anordnung reflektiert wird. Verändern wir nämlich die Dicke a der Luftschicht kontinuierlich, so verändern wir damit den Abstand $x_1 - x_2$ der Querschnitte Q_1 und Q_2 kontinuierlich, welchen die in J zusammentreffenden Teilbündel $1^{(3)}$ und $2^{(1)}$ entstammen. Somit können wir ein Volumenelement des Energiebündels $2^{(1)}$ der Reihe nach mit den aufeinanderfolgenden Volumenelementen des Energiebündels $1^{(3)}$ zur wechselseitigen Wirkung bringen, indem wir a langsam verändern.

Ob ein derartiger Versuch gelingt und welche Resultate er liefert, kann nur die Beobachtung entscheiden. Und wie bekannt ist, hat die Beobachtung ergeben, daß die reflektierte Intensität bei kontinuierlicher Änderung von a periodisch zwischen einem maximalen und einem minimalen Wert sich ändert. Und zwar beträgt für Natriumlicht bei senkrechtem Einfall die doppelte Differenz der Luftschichtdicken für zwei aufeinanderfolgende Maxima oder Minima $\lambda = 5{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm. Die maximale reflektierte Intensität ist größer, die minimale Intensität kleiner als die reflektierte Intensität für den Fall, daß die Reflexion des einfallenden Lichtes ohne den Einfluß des aus der Luftschicht zurückkehrenden Bündels erfolgt.

Aus diesem Resultat der Beobachtung können wir wichtige Folgerungen über die Struktur der Lichtenergie ziehen. Erstens ist zu

folgern, daß die in der Fortpflanzungsrichtung aufeinanderfolgenden Volumenelemente eines Lichtenergiebündels nicht die gleiche Energiestruktur haben können, sonst könnten sie nicht die verschiedene Wirkung auf die Intensität des reflektierten Lichtes haben. Da durch diese Wirkung für gewisse Volumenelemente eine Vergrößerung, für andere eine Verkleinerung der Intensität des reflektierten Lichtes eintritt, so müssen zwei entgegengesetzt gerichtete räumliche Energiestrukturen in den aufeinanderfolgenden Volumenelementen des Lichtbündels vorkommen. Da die vergrößernde und verkleinernde Wirkung für Volumenelemente sich wiederholt, welche in Abständen von λ in der Fortpflanzungsrichtung aufeinanderfolgen, so ist zu folgern, daß wenigstens auf gewissen Strecken die gerichtete Struktur der Lichtenergie das Vorzeichen in bezug auf einen in die Fortpflanzungsrichtung blickenden Beobachter entlang dieser periodisch wechselt; die räumliche Periode der Struktur der Lichtenergie ist λ, die Wellenlänge in der üblichen Ausdrucksweise. Die Zeit, welche der Durchgang einer ganzen räumlichen Periode des Lichtes durch einen relativ zu ihm ruhenden Querschnitt beansprucht, oder die zeitliche Periode T des untersuchten Lichtes relativ zu einem ruhenden Beobachter ist $T = \frac{\lambda}{v}$, wo v die Lichtgeschwindigkeit in dem Raum ist, für welchen λ bestimmt werden soll. Ein Lichtbündel, in welchem nur eine einzige räumliche Periode oder Wellenlänge λ vorkommt, nennen wir homogenes Licht.

Aus unserer Beobachtung über die wechselseitige Wirkung oder die sogenannte Interferenz zweier Lichtenergiebündel folgern wir zweitens, daß die Periodizität der gerichteten Energiestruktur sowohl in der Richtung der Fortpflanzung auf einer Strecke größer als der Abstand der zwei interferierenden Querschnitte Q_1 und Q_2 als auch senkrecht zu der Fortpflanzungsrichtung auf einer Strecke größer als der Abstand der zwei interferierenden Teilbündel 1 und 2 regelmäßig ist. Bezeichnen wir die der Größe und Richtung nach bestimmte Energiestruktur in dem Querschnitt eines Teilbündels als Phase der Lichtenergie, so können wir die vorstehende Folgerung auch folgendermaßen formulieren. Wenigstens für einen sehr großen Teil der Energie eines Lichtbündels haben zwei um $y_1 - y_2$ voneinander entfernte Teilbündel dieselbe Phase und haben zwei um $x_1 - x_2$ voneinander entfernte Querschnitte desselben Teilbündels eine Phasendifferenz, welche allein

durch das Verhältnis $\frac{x_1 - x_2}{\lambda}$ bestimmt wird. Oder es ist wenigstens für den größten Teil der untersuchten Lichtenergie die Struktur in der Fortpflanzungsrichtung längs einer Strecke $l > x_1 - x_2$, und senkrecht zu dieser Richtung längs einer Strecke $b > y_1 - y_2$ geordnet, insofern innerhalb des durch die „Ordnungslänge" l und die „Ordnungsbreite" b bestimmten Volumens die Struktur der Lichtenergie eine regelmäßig periodische Funktion der Raumkoordinaten ist.

Nach Gewinnung dieses Resultates über die Ordnung der räumlich periodischen Struktur der Lichtenergie drängt sich nun sofort die Frage nach der Ordnungslänge und Ordnungsbreite einer homogenen Lichtart auf. Ehe wir indes an die experimentelle Beantwortung dieser Frage herangehen, müssen wir eine Überlegung über die Zeit bei optischen Beobachtungen anstellen.

Wie die Erfahrung lehrt, vermag das menschliche Auge zwei Lichteindrücke von angenähert gleicher Stärke, zwischen denen während ungefähr $5 \cdot 10^{-2}$ sec die Lichtintensität Null ist, nicht mehr zeitlich voneinander zu unterscheiden. Solange darum die Zeitdifferenz zweier aufeinanderfolgender maximaler Lichtintensitäten kleiner als $5 \cdot 10^{-2}$ sec ist, kann das menschliche Auge Schwankungen in der Lichtintensität nicht mehr wahrnehmen. Tritt darum während $5 \cdot 10^{-2}$ sec in das menschliche Auge eine gewisse Menge Lichtenergie ein, so kommt für die Empfindung nur diese Menge in Betracht, unbeobachtbar bleibt die Verteilung dieser Lichtenergie auf die Beobachtungszeit $5 \cdot 10^{-2}$ sec oder auf eine Länge des Lichtbündels von $1{,}5 \cdot 10^9$ cm, wenn das Lichtbündel in der Luft verläuft.

Nun ist gewiß denkbar, daß während dieser relativ zu $T = 1{,}6 \cdot 10^{-15}$ sec ungeheuer langen Zeit $5 \cdot 10^{-2}$ sec auf der relativ zu $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ cm ungeheuer langen Strecke $1{,}5 \cdot 10^9$ cm die Lichtenergie ganz regelmäßig auf $3 \cdot 10^{13}$ lückenlos aneinander gereihte Wellenlängen verteilt ist. Es ist aber auch denkbar, daß die beobachtete Lichtenergiemenge auf weniger als $3 \cdot 10^{13}$ Wellenlängen liegt, daß sie sich in der Weise auf Aggregate oder Gruppen von Wellenlängen verteilt, daß innerhalb einer jeden Gruppe die Phase der Lichtenergie eine geordnete periodische Funktion der Koordinate in der Fortpflanzungsrichtung ist, daß aber von Aggregat zu Aggregat an deren benachbarten Enden die Phasen unregelmäßig nach dem Spiele des Zufalles verschieden sind. Oder mit anderen Worten, es kann die Energie eines Lichtbündels

auf eine Anzahl von Aggregaten von gewissen, unter Umständen voneinander verschiedenen Ordnungslängen verteilt sein, die in Zeitabständen kleiner als $5 \cdot 10^{-8}$ sec für einen ruhenden Beobachter und in Raumabständen kleiner als $1,5 \cdot 10^{9}$ cm aufeinanderfolgen.

Welche von diesen zwei Denkbarkeiten in der Wirklichkeit vorkommt, und wovon die etwaige Verteilung von Lichtenergie auf verschiedene Ordnungslängen abhängt, müssen wir wieder durch die Beobachtung zu ermitteln suchen.

Es scheint zunächst, als ob der mit seinem Auge arbeitende menschliche Beobachter mit Hilfe der verwendeten Interferenzanordnung auf Grund folgender Überlegung eine Antwort auf vorstehende Fragen finden kann. Die wechselseitige Wirkung der zwei in J interferierenden Bündel $1^{(3)}$ und $2^{(1)}$ hängt ab von der Differenz der Phasen, welche sich in J treffen. Solange die zwei in J sich treffenden Lichtenergiebeträge demselben Lichtaggregat entstammen, ist ihre Phasendifferenz konstant und somit auch die Energie (L_T) des in der Zeit T reflektierten Lichtes. Sobald aber in J zwei Energiebeträge verschiedener Aggregate zusammentreffen (das Verhältnis $\frac{L^T}{T}$ heiße die periodale Intensität) oder ein Energiebetrag des Bündels $1^{(3)}$ gerade auf eine von Lichtenergie freie Lücke des Bündels $2^{(1)}$ trifft, ändert sich die periodale Intensität des reflektierten Lichtes. Nennen wir jenen Fall von Zusammentreffen geordnete Interferenz, diesen Fall ungeordnete Interferenz, so können wir auch sagen, daß in unserer Interferenzanordnung die periodale Intensität des reflektierten Lichtes bei der geordneten Interferenz verschieden ist von der periodalen Intensität bei ungeordneter Interferenz. Nähmen wir also in dem reflektierten Licht Schwankungen der periodalen Intensität wahr, so könnten wir auf das Vorkommen von Lichtaggregaten in dem Lichtbündel schließen. Voraussetzung hierfür wäre allerdings, daß wir Schwankungen der Lichtintensität, die nur um $2 \cdot 10^{-15}$ sec auseinanderliegen, zeitlich mit unserem Auge trennen oder überhaupt eine periodale Intensität wahrnehmen können. Da dies aber nicht der Fall ist, so ist das menschliche Auge zum Nachweis von Lichtaggregaten, deren Ordnungslänge kleiner als $1,5 \cdot 10^{9}$ cm ist, bei der vorstehenden Methode unbrauchbar. Da wir keinen anderen optischen Indikator besitzen, der Intensitätsschwankungen, die in einem Zeitabstand von $2 \cdot 10^{-15}$ sec aufeinanderfolgen, zu trennen vermag, so müssen wir darauf verzichten, aus der Beobachtung von Schwankungen der periodalen Intensität bei der Interferenz über das Vorkommen von Lichtaggregaten Aufschluß zu gewinnen.

Es gelingt uns dies vielleicht, wenn wir an Stelle der periodalen Intensität, die während einer gewissen relativ zu T sehr großen Zeit ins Spiel tretende Energiemenge einer geeigneten Untersuchung unterwerfen. Wir teilen zu diesem Zweck die von unserer Interferenzanordnung gelieferte Lichtenergie in zwei Teile. Der eine Teil soll die Energie umfassen, welche während der geordneten Interferenz geliefert wird, deren periodale Intensität also ausschließlich durch die von der Geometrie der Anordnung vorgeschriebene Phasendifferenz der aufeinander wirkenden Teilbündel gegeben wird. Der übrige Teil soll die Energie umfassen, welche von der ungeordneten Interferenz geliefert wird, deren periodale Intensität also nicht von der Geometrie der Interferenzanordnung abhängt. Wir beobachten nun nacheinander oder noch besser gleichzeitig die Energiemengen ΔL, welche während einer gewissen, relativ zu T sehr großen Zeit Δt von der Anordnung für verschiedene Phasendifferenzen geliefert wird; ist der Wegunterschied zwischen den aufeinander wirkenden Teilbündel $n\lambda$, so nennen wir n die Ordnungszahl der Interferenz; statt der Energiemengen können wir auch die mittlere Intensität $J = \frac{\Delta L}{\Delta t}$ angeben. Und zwar wollen wir die Maxima dieser mittleren Intensität für die aufeinanderfolgenden Interferenzordnungen beobachten. Dann ist klar, daß, wenn überhaupt Lichtaggregate von verschiedenen Ordnungslängen vorkommen, in den hohen Interferenzordnungen die mittlere Intensität der geordneten Interferenz im Vergleich zu derjenigen der ungeordneten Interferenz um so kleiner sein muß, je kleiner die Zahl der Aggregate von großer Ordnungslänge im Verhältnis zu der Zahl der Aggregate von kleiner Länge ist; es muß sich also die maximale Intensität mit steigender Ordnungszahl mehr und mehr der mittleren Intensität nähern, welche der Interferenzapparat an den Beobachtungsort bei Ausschluß von geordneter Interferenz liefert. Ist endlich der Wegunterschied $n\lambda$ größer als die Ordnungslänge l der größten Zahl der Lichtaggregate geworden, so können wir überhaupt keine geordnete Interferenz mehr beobachten.

Wenn nun auch durch die vorstehende Überlegung der Grundgedanke für eine experimentelle Untersuchung der Interferenzfähigkeit homogenen Lichtes gegeben ist, so führt doch noch nicht im allgemeinen der Vergleich der mittleren Intensitäten aufeinanderfolgender Interferenzordnungen für eine und dieselbe Lichtquelle zum Ziel; das Verhältnis dieser mittleren Intensitäten kann nämlich in einer quantitativ schwer faßbaren Weise von einer Verschiedenheit der Geometrien oder der

einfallenden Intensitäten für die verschiedenen Interferenzordnungen abhängen. Um diese nicht von der Interferenzfähigkeit herrührende Variation des Intensitätsverhältnisses auszuscheiden, können wir das Verhältnis der Intensitäten ermitteln, welche zwei Lichtarten von derselben Wellenlänge, aber von verschiedenem Ursprung in derselben Interferenzordnung für dieselbe Geometrie derselben Interferenzanordnung hervorbringen, und können prüfen, ob dieses Intensitätsverhältnis sich ändert mit der Zahl der Interferenzordnung. Ist dies in der Tat der Fall, dann dürfen wir schließen, daß in einem Bündel von Lichtenergie Lichtaggregate von verschiedener Ordnungslänge vorkommen und daß in Licht von der einen Erzeugungsart die Aggregate von kleiner Ordnungslänge in größerer Zahl relativ zu denen von großer Länge vertreten sind als in Licht von der anderen Erzeugungsart. Wir messen dann nach dieser Methode die Interferenzfähigkeit der einen Lichtart an der Interferenzfähigkeit der anderen Lichtart.

Wenn man an die Verwirklichung der vorstehenden Versuchsidee herangehen will, so übersieht man sofort, daß man nicht bei der Vergleichung der Interferenzfähigkeiten von so großen Lichtintensitäten, wie sie die Beobachtbarkeit durch das menschliche Auge verlangt, eine beträchtliche Verschiedenheit bereits in niederen Interferenzordnungen merken kann. Denn wäre dies möglich, so wäre dieses Phänomen bereits längst durch Zufall bei den zahllosen Interferenzbeobachtungen aufgefunden worden, welche seit mehr als einem Jahrhundert angestellt worden sind. Wenn überhaupt, so dürften wir jenes zunächst gedachte Phänomen nur dadurch auffinden, daß wir die Interferenzfähigkeit sehr wenig intensiven Lichtes, das von unserem Auge nicht mehr wahrgenommen werden kann, vergleichen mit der Interferenzfähigkeit von Licht gleicher Wellenlänge, das unserem Auge intensiv erscheint. In dieser Richtung einen Versuch zu wagen, mag uns noch die Vermutung ermuntern, daß die Ordnungslänge von Lichtaggregaten abhängt von der Zahl der zusammenwirkenden Emissionszentren in der Lichtquelle und daß sie durchschnittlich um so kleiner ist, je kleiner diese Zahl ist. Aber auch wenn wir die Interferenzfähigkeit des Lichtes von seiten einer kleinen Zahl von Emissionszentren vergleichen mit der Interferenzfähigkeit von seiten einer großen Zahl von Emissionszentren, ist es möglich, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen und für die angewendete Methode der Intensitätsvergleichung eine Verschiedenheit der Interferenzfähigkeiten in den niederen Ordnungen unserer Beobachtung sich noch entzieht.

Ausgehend von vorstehenden Überlegungen wählte ich als Licht-

quellen für den Vergleich von Interferenzfähigkeiten den Lichtbogen von 3,5 Amp. und den Glimmstrom von $9 \cdot 10^{-6}$ bis $9 \cdot 10^{-5}$ Amp. Stromstärke in Quecksilberdampf. Die Beobachtungen wurden an zwei Wellenlängen angestellt, an der blauen Quecksilberlinie λ 4359 und an der violetten Linie λ 4047. In einer ersten Untersuchung diente als Interferenzapparat ein Glasgitter, das die ersten 15 Interferenzordnungen in das Gesichtsfeld lieferte; in der zweiten von mir und W. Steubing ausgeführten Untersuchung an der Linie λ 4359 diente als Interferenzapparat ein Newtonscher Interferenzkeil.

Neben einer lichtstarken Optik war von entscheidender Bedeutung die Methode zur Vergleichung der mittleren Intensitäten. Die Beobachtung mit dem Auge konnte ja nicht in Betracht kommen, da das Licht von seiten des Glimmstromes im Interferenzapparat selbst mit ausgeruhtem Auge kaum noch wahrgenommen werden konnte. Es wurde darum eine photographische Methode ausgearbeitet, welche gestattet, aus den Schwärzungen im Gebiete der Normalexposition das Verhältnis der zugeordneten mittleren Lichtintensitäten zu ermitteln. Wer sich die Mühe gibt, diese Methode einmal selbst anzuwenden, wird erstaunt sein über ihre Leistungsfähigkeit.

Wie nun sowohl die Untersuchung der Gitterinterferenz als auch die Untersuchung der Newtonschen Interferenz ergab, ist die Interferenzfähigkeit des Glimmstromlichtes für die Linie λ 4359 bereits in den ersten 20 Ordnungen verschieden von der Interferenzfähigkeit des Lichtbogenlichtes. Es nimmt nämlich, wie aus Figur 2 zu ersehen ist, das Verhältnis $\frac{\text{Intensität im Lichtbogen}}{\text{Intensität im Glimmstrom}}$ mit wachsender Ordnungszahl zu. Hieraus ist zu schließen, daß in dem Licht der untersuchten Quecksilberlinien Aggregate von begrenzter Ordnungslänge vorkommen, und zwar ist in dem schwachen Glimmstromlicht bereits der Anteil von solchen Aggregaten merkbar, deren Ordnungslänge kleiner als 10 λ ist. Wie die Untersuchung der Newtonschen Interferenz ergab, kommen in dem schwachen Glimmstromlicht Aggregate von der Ordnungslänge 10^4 λ nicht mehr in merklichem Betrage vor. Dagegen kommen derartige Aggregate noch in relativ großer Zahl in dem starken Lichtbogenlicht vor. Da an den Linien des Quecksilberlichtbogens geordnete Interferenz noch in der 10^6 Ordnung beobachtet werden konnte, so ist zu schließen, daß in diesem Licht noch Aggregate von 10^6 λ Ordnungslänge in merkbarer Zahl vorkommen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die vorstehenden Resultate auch eine Abschätzung der Ordnungsbreite des untersuchten Lichtes zulassen, diese ist angenähert jedenfalls nicht viel kleiner als die Ordnungslänge.

Die vorstehenden Resultate wurden vorderhand lediglich für zwei Wellenlängen der Lichtemission durch Quecksilberdampf festgestellt. Bei der weitgehenden Analogie zwischen allen Lichtarten ist es wohl nicht zu kühn, jene Resultate in dem Satze zu verallgemeinern, daß in einem Bündel homogenen Lichtes Aggregate von verschiedenen Ordnungslängen und Ordnungsbreiten aufeinanderfolgen und daß die Verteilung der Lichtenergie auf Aggregate von verschiedenen Dimen-

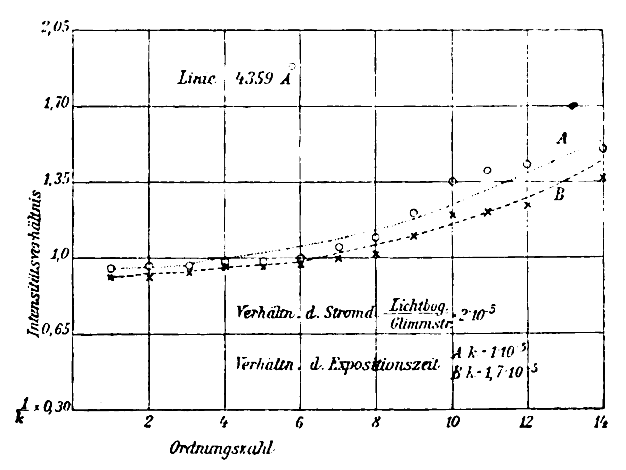


Fig. 2.

sionen sich ändert mit der Zahl der zusammenwirkenden Emissionszentren.

An der Emission des von unserem Auge bei Interferenzbeobachtungen wahrnehmbaren Lichtes, z. B. des Natriumlichtes der Bunsenflamme oder des Lichtes von seiten des Quecksilberbogens, beteiligen sich zahlreiche elementare Emissionszentren. Deren spez. Zahl ist größer als 10^{10} cm^{-3}. Dies wird heute wohl ziemlich allgemein angenommen. Nun wird von Anhängern der Hypothese des kontinuierlichen Lichtäthers aus dem Umstand, daß bis zu 10^6 Ordnungen geordnete Interferenz beobachtet wurde, gefolgert, daß die Schwingungen eines einzelnen elementaren Emissionszentrums während 10^6 Perioden eine geordnete

Funktion der Zeit sei und nur sehr wenig durch die Emission gedämpft werde.

Während also einerseits eine kontinuierliche Superposition der von den einzelnen Emissionszentren herrührenden Gleichgewichtsstörungen in einem kontinuierlichen Medium angenommen wird, will man andererseits aus einer Regelmäßigkeit in der resultierenden Superposition auf eine Regelmäßigkeit im elementaren Emissionsvorgang schließen. Das ist etwa so, wie wenn man aus einer zeitlichen Regelmäßigkeit eines Tones, an dessen Zustandekommen 10^3 einzelne Musikinstrumente zusammenwirken, auf eine zeitliche Regelmäßigkeit in der Amplitude des einzelnen Instrumentes schließen wollte.

Ich habe nirgends eine eingehende experimentelle oder theoretische Begründung jenes kühnen Schlusses finden können. Er erschien mir immer als höchst bedenklich. Nach Feststellung der Tatsache, daß die Interferenzfähigkeit einer homogenen Lichtart von der Zahl der zusammenwirkenden Emissionszentren abhängt, muß er für unrichtig erklärt werden. Würde nämlich die Emission des einzelnen Zentrums im Lichtbogen während 10^6 zeitlichen Perioden regelmäßig sein, so müßte dies im Glimmstrom noch viel mehr der Fall sein, da hier bei der kleineren spez. Teilchenzahl die Emission des einzelnen elementaren Zentrums durch molekulare Stöße noch seltener gestört würde als im Lichtbogen. Wenn also wirklich eine durch Interferenzbeobachtungen ermittelte Ordnungslänge des emittierten Lichtes ein Maß für die Regelmäßigkeit in dem elementaren Emissionsvorgang wäre, dann müßten die großen Ordnungslängen im Glimmstromlicht prozentisch ebenso zahlreich oder noch zahlreicher vertreten sein als im Lichtbogenlicht. Dies ist aber, wie die Erfahrung lehrt, nicht der Fall.

Es scheint mir unmöglich zu sein, aus einer Regelmäßigkeit in dem von einer großen Anzahl von Emissionszentren gelieferten Licht über den zeitlichen Verlauf der Emission durch ein elementares Zentrum Aufschluß zu gewinnen.

Mit dem Begriff der Kraft und der ponderomotorischen Wirkung ist bis in die letzte Zeit untrennbar der Begriff des materiellen Körpers, der Objekt chemischer Analyse sein kann, oder der Begriff der elektrischen Ladung als Angriffsort oder Träger der Kraft verbunden gewesen. In neuerer Zeit hat man, unter Erweiterung des Geltbereiches des Prinzips von der Gleichheit der Kraft und Gegenkraft, auch die Ausdrucksweise zugelassen, daß zwischen der Lichtenergie und einem emittierenden, absorbierenden oder reflektierenden Körper während der

Änderung der Geschwindigkeit der Lichtenergie an dem materiellen Körper eine wechselseitige Kraft wirkt.

Es erhebt sich die Frage, ob es nicht Erscheinungen gibt, in denen zwei Beträge von Lichtenergie aufeinander eine Kraft ausüben. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß man bei der Interferenz Kräfte zwischen Lichtbeträgen anzunehmen hat. Oben haben wir bei der Besprechung der Interferenz in der speziellen gewählten Anordnung von einer wechselseitigen Wirkung der zwei Teilbündel von Lichtenergie $1^{(3)}$ und $2^{(1)}$ bei ihrem Zusammentreffen in dem punktförmigen Flächenelement J gesprochen und uns auf die Feststellung des Resultates dieser wechselseitigen Wirkung hinsichtlich der Intensität des reflektierten Lichtes beschränkt. Wir können indes die Frage nach dem kinematischen, dynamischen oder energetischen Charakter dieses Zusammenwirkens aufwerfen. Die Anhänger der Hypothese des kontinuierlichen Lichtäthers beantworten diese Frage rasch in kinematischem Sinne, indem sie sagen, daß das reflektierte Teilbündel $2^{(2)}$ und das gebrochene Teilbündel $1^{(4)}$ als periodische Gleichgewichtsstörungen des Äthermediums sich superponieren und je nach ihrer Phasendifferenz sich verstärken oder wechselseitig auslöschen. Diese übliche Ausdrucksweise ist aber in energetischer Hinsicht unhaltbar. Die zwei Bündel von Gleichgewichtsstörungen führen ja Energie mit sich fort und die Energiebeträge der zwei Bündel können sich doch bei einer räumlichen Superposition in dem Superpositionsraum nicht zum Verschwinden bringen. Das Rechnen mit der wechselseitigen Auslöschung sich superponierender Lichtbündel liefert also für intensives Licht zwar die Geometrie der Verteilung der mittleren Intensität in Übereinstimmung mit der Beobachtung, ist aber in energetischer Hinsicht mindestens inkorrekt.

Das Phänomen der wechselseitigen Wirkung der betrachteten zwei Lichtbündel ist allerdings durch die Mitwirkung der materiellen Grenzfläche, in welcher sie sich treffen, verwickelt. Immerhin aber ist es denkbar, daß jene Wirkung in einer Kraft des Bündels $1^{(3)}$ auf das Bündel $2^{(1)}$ besteht, die je nach den Vorzeichen der zwei sich treffenden Phasen positives oder negatives Vorzeichen haben und so eine Vermehrung der in den Luftraum (Bündel $1^{(4)'}$ bezw. $2^{(2)'}$) oder in den Glasraum (Bündel $1^{(4)}$ bezw. $2^{(2)}$) weiterlaufenden Lichtenergie bewirken kann.

Ein weiteres Eingehen auf die vorstehende Idee einer Kraft zwischen zwei Lichtenergiebeträgen hat so lange wenig Wert, als sie sich nicht in neuen Beobachtungen fruchtbar erwiesen hat.

Zum Schlusse sei das Verhältnis der hier besprochenen Interferenzbeobachtungen zu zwei Hypothesen über die Natur des Lichtes beleuchtet.

Erstens kann man annehmen, daß die Energie homogenen Lichtes für einen ruhenden Beobachter die Struktur einer raumzeitlich kontinuierlichen Wellenbewegung hat, deren Amplitude umgekehrt proportional dem Abstand r des Beobachtungsortes von der Lichtquelle ist. Der Vektor der Lichtenergie wird in dieser Denkweise durch die Funktion dargestellt $\mathfrak{E}_y = \frac{a}{r} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} + \varphi\right)$. Es ist dies die kinematische Denkweise der geometrischen Optik. Gemäß jener Funktion nimmt die Energiedichte des sich ausbreitenden Lichtes mit wachsendem r bis zu beliebig kleinen Werten ab.

Nach meiner Ansicht ist die vorstehende Wellenhypothese des Lichtes eine für die Behandlung der Probleme der geometrischen Optik brauchbare und dem Menschen vielleicht unentbehrliche Denkweise der Mediumdynamik. Und für die Voraussetzungen, unter welchen sie richtige Resultate liefert, bediene auch ich mich ihrer, obwohl sie nach meiner Ansicht nicht der Wirklichkeit entspricht und bei unbeschränkter Anwendung vor allem in energetischer Hinsicht in Widerspruch mit der Erfahrung gerät. Gerade deswegen möchte ich ausdrücklich bemerken, daß die obigen Interferenzbeobachtungen über die Abhängigkeit der Ordnungslänge der Lichtwellenhypothese nicht widersprechen. Man kann sich unter einem geordneten Lichtaggregat eine geordnete Folge von Wellen oder einen geordneten Wellenzug vorstellen, dessen Ordnungslänge von der Zahl der zusammenwirkenden Emissionszentren abhängt.

Gemäß einer zweiten Hypothese über die Natur des Lichtes kann man annehmen, daß die Energie eines Lichtbündels sich aus elementaren Quanten von Energie infolge wechselseitiger Kräfte zwischen diesen zu einzelnen Aggregaten zusammenbaut, innerhalb welcher sie eine raumzeitlich periodische Struktur besitzt; die Energie des einzelnen Quantums und sein Volumen ist nach dieser Hypothese unabhängig von seinem Abstand von der Lichtquelle. Da ich Anhänger dieser Hypothese bin und ihre Denkweise zur Erklärung gewisser energetischer Relationen bei der Emission und Absorption des Lichtes anwende, so möchte ich zur Ausschließung von Mißverständnissen zwar einerseits ausdrücklich erklären, daß nach meiner Ansicht die obigen Interferenzbeobachtungen keinen Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese erbringen sollten noch wirklich erbringen, insofern sie

lediglich Eigenschaften der Lichtaggregate, nicht der hypothetischen Lichtquanten betreffen. Andererseits möchte ich aber auch darauf hinweisen, daß die alten und die neuen Beobachtungen über die Interferenz nicht in Widerspruch mit der Lichtquantenhypothese stehen. Daß man von einer Interferenz eines Lichtquantums mit sich selbst sprach, beruhte auf einer mißverständlichen Anwendung der Lichtquantenhypothese. Und ich hoffe, nach der hier gegebenen Analyse von Interferenzbeobachtungen wird niemand mehr aus den Interferenzbeobachtungen bei großen Gangunterschieden einen Einwand gegen die Lichtquantenhypothese herleiten wollen.

Zurückkehrend zu meinen einleitenden Auseinandersetzungen, möchte ich mir erlauben, hier am Schlusse die Grenzen der Anwendbarkeit der zwei vorstehenden Denkweisen oder Hypothesen über die Natur des Lichtes zu kennzeichnen. Zwar die Hypothese des Lichtäthers brauchen wir nicht, aber die Hypothese von der Wellenstruktur der Lichtenergie brauchen wir als Rechenregel, um die meisten Probleme der geometrischen Optik in Übereinstimmung mit der Beobachtung mittlerer Intensitäten rein kinematisch zu lösen. Für die großen Intensitäten, welche die Beobachtbarkeit durch unser Auge verlangt, und für die in unseren meisten Instrumenten vorkommenden Querschnitte können wir nämlich die während einer relativ zur Periode der Lichtenergie sehr langen Zeit Δt durch den Querschnitt Q tretende und zur Beobachtung gelangende Lichtenergie kontinuierlich über Δt und Q verteilen und die Vektoren der Energie durch die obige einfache Funktion darstellen. Insofern die hieraus gezogenen Folgerungen und auch die entsprechenden Beobachtungen auch nur die mittlere Intensität betreffen, ergibt sich dann Übereinstimmung zwischen beiden, obwohl innerhalb Δt und Q in elementaren Dimensionen die Struktur der Lichtenergie den buntesten Wechsel zeigen kann. Auch ein Anhänger der Lichtquantenhypothese wird sich für diese Voraussetzungen der Denkweise der Wellenhypothese bedienen, ebenso wie heutzutage ein jeder Anhänger der Atomhypothese der Definitionen und Gesetze für elastische Aggregate und Medien sich für diejenigen Fälle bedient, wo ihm seine Beobachtungsmethoden Mittelwerte für eine kontinuierliche Verteilung von Eigenschaften im Raum liefern. Ebenso wie aber in diesem Falle die Denkweise der Dynamik des elastischen Mediums nicht mehr anwendbar ist, wenn in dem betrachteten Raumteil nur mehr ein Molekül vorkommt, ebenso kann die Denkweise der Wellenhypothese für sehr wenig intensives Licht nicht mehr angewendet werden; für sehr schwaches Licht, das

nicht einmal mehr mit unserem Auge wahrgenommen werden kann, wird sich zwischen den kinematischen Folgerungen der Wellenhypothese und den Beobachtungen an unseren optischen Instrumenten, was den Einfluß des Querschnittes betrifft, keine Übereinstimmung ergeben. Ebenso muß die Kinematik der Wellenhypothese in Widerspruch mit der Erfahrung für den Fall geraten, daß die Absorption oder Emission von Lichtenergie nicht mehr an einem Aggregat von zahlreichen materiellen Zentren, sondern nur mehr an einem Zentrum in Betracht kommt. Daß in diesem Falle die von dem einzelnen Zentrum absorbierte Energie unabhängig von der von der Wellenhypothese definierten mittleren Energiedichte der Strahlung sich ergibt, ist gerade die Hauptstütze der Quantenhypothese.

Für diejenigen Voraussetzungen und Fälle, für welche die Denkweise der Lichtwellenhypothese nicht zutreffend ist, tritt also die Denkweise der Atomdynamik in der Lichtquantenhypothese in ihr Recht. Gewiß, diese Denkweise ist schwieriger und schließt eine Reihe von experimentell kaum lösbaren Problemen in sich, so das Problem der Kraft zwischen zwei Lichtquanten; auch kann sich diese Denkweise, eben weil sie der Wirklichkeit näher gerückt ist als jene, nicht oder jedenfalls noch nicht der formal mathematischen Darstellungsmittel der Mediumdynamik bedienen. Aber wenn man die Atomhypothese zuläßt, obwohl man die Gesetze und Eigenschaften der elastischen Medien nicht aus den Kräften zwischen zwei einzelnen Atomen herleitet, so lasse man auch die Lichtquantenhypothese zu, obwohl ihre Anhänger die kinematischen Eigenschaften der Lichtaggregate aus der Kraft zwischen einzelnen Lichtquanten herzuleiten, wenigstens vorderhand, weder imstande noch auch willens sind. Man lasse die neue Denkweise vor allem heuristisch in der Anstellung von neuen Beobachtungen sich betätigen. Wenn ihr dies gelingt, dann war sie berechtigt, auch wenn sie schließlich durch eine wirksamere Denkweise abgelöst worden ist.

Aachen, im Oktober 1910.

(Eingegangen 18. Oktober 1910.)

Berichte.

Über die experimentellen Grundlagen des Relativitätsprinzips.

Von **J. Laub.**

Inhaltsübersicht: Einleitung. Kapitel I. Versuche, die sich auf Größen erster Ordnung in $\frac{v}{c}$ beziehen. a) Optische Versuche mit positivem Ergebnis; b) Optische Versuche mit negativem Ergebnis; c) Elektrodynamische Versuche mit positivem Ergebnis; d) Elektrodynamische Versuche mit negativem Ergebnis. Kapitel II. Versuche, die sich auf Größen zweiter Ordnung in $\frac{v}{c}$ beziehen. a) Optische Versuche mit negativem Ergebnis; b) Optische Versuche mit positivem Ergebnis; c) Elektrodynamische Versuche mit positivem Ergebnis; d) Elektrodynamische Versuche mit negativem Ergebnis.

Literaturübersicht[1]).

a) Originalarbeiten.

1. Bradley, Phil. Trans. London **35**, Nr. 406, 1728.
2. F. G. W. v. Struve, Recueil d. mem. de l'Acad. de St. Pétersbourg 1844.
3. Gill (Rayleigh), Nature, 25. Aug. 1881.
4. Loewy u. Puiseaux, Compt. rend. **112**, 1891.
5. Airy, Proc. Roy. Soc. of London **20**, 35, 1871; **21**, 121, 1873.
6. Chr. Doppler, Pogg. Ann. **81**, 270, 1850.
7. A. Secchi, Compt. rend. **82**, 71, 1876.
8. A. Cornu, Ann. Chim. Phys. (6) **7**, 1, 1886.
9. H. C. Vogel, Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. S. 397, 1888.
10. J. Stark, Über die Lichtemission der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **21**, 401, 1906.
11. A. Einstein, Zur Elektrodynamik der bewegten Körper. Ann. d. Phys. **17**, 1905.
12. Fizeau, Pogg. Ann. Ergänz. Bd. 3, S. 457, 1853.
13. A. A. Michelson u. E. W. Morley, Über den Einfluß der Bewegung des Mediums auf die Lichtgeschwindigkeit. Sill. Journ. (2) **31**, 377, 1886.
14. Ketteler, Astronomische Undulationstheorie 1873; Pogg. Ann. 144, 1872.

---

1) Das Literaturverzeichnis enthält nur diejenigen Arbeiten theoretischen Inhalts, die auf der Grundlage der Relativitätstheorie stehen. Die in eckige Klammern eingeschlossenen Zahlen im Text verweisen auf die fortlaufenden Nummern des Literaturverzeichnisses.

15. J. Laub, Zur Optik der bewegten Körper. Ann. d. Phys. **23**, 739, 1907.
16. J. Laub, Zur Optik der bewegten Körper. Ann. d. Phys. **25**, 175, 1908.
17. M. Laue, Die Mitführung des Lichtes durch bewegte Körper nach dem Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. **23**, 989, 1907.
18. E. Mascart, Ann. école norm. (2), **3**, 1874.
19. Klinkerfues, Versuche über die Bewegung der Erde und der Sonne im Äther. Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, S. 226, 1870.
20. H. Haga, Über den Klinkerfuesschen Versuch. Phys. Ztschr. **3**, 191, 1902; Arch. Néerl. (2) **6**, 765.
21. Fizeau, Pogg. Ann. **114**, 554, 1861.
22. D. B. Brace, Eine Wiederholung des Fizeauschen Versuchs über den Einfluß der Erdbewegung auf die Drehung der Polarisationsebene eines gebrochenen Strahles. Phil. Mag. (6) **10**, 591, 1905.
23. B. Straßer, Der Fizeausche Versuch über die Änderung des Polarisationsazimuts eines gebrochenen Strahles durch die Erdbewegung. Ann. d. Phys. **24**, 137, 1907.
24. P. Nordmeyer, Über den Einfluß der Erdbewegung auf die Verteilung der Intensität der Licht- und Wärmestrahlen. Ann. d. Phys. **11**, 284, 1903.
25. C. P. Smyth, Verändert sich der Spektralort der Natriumlinien mit verschiedenem Azimut? Edinb. Proc. **24**, 225, 1902.
26. E. Mascart, Ann. école norm. (2), 210, 1872.
27. R. Wachsmuth u. O. Schönrock, Beiträge zu einer Wiederholung des Mascartschen Versuches. Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 183, 1902.
28. Lord Rayleigh, Wird die Rotationspolarisation durch die Erdbewegung beeinflußt? Phil. Mag. (6) **4**, 215, 1902.
29. H. A. Rowland, Americ. J. of Science **30**, 1878.
30. W. C. Röntgen, Ber. d. Berl. Akad., S. 198, 1885.
31. A. Eichenwald, Ann. d. Phys. **11**, 1, 421, 1903; **13**, 919, 1904.
32. F. Himstedt, Ann. d. Phys. **13**, 100, 1904.
33. H. A. Wilson, Phil. Trans. A. **204**, 121, 1904.
34. W. C. Röntgen, Über die durch Bewegung eines im homogenen elektrischen Felde befindlichen Dielektrikums hervorgerufene elektrodynamische Kraft. Wied. Ann. d. Phys. Chem. **35**, 268, 1888.
35. Th. Des Coudres, Über das Verhalten des Lichtäthers bei der Bewegung der Erde. Wied. Ann. Phys. Chem. **38**, 71, 1889.
36. J. Koenigsberger, Induktionswirkung im Dielektrikum und Bewegungen des Äthers. Ber. d. naturf. Ges. Freiburg i. B. **13**, 95, 1905.
37. A. A. Michelson, Über die Bewegung der Erde in dem Lichtäther. Sill. Journ. **21**, 120, 1881.
38. G. F. Fitzgerald, Über elektromagnetische Wirkungen, die von der Bewegung der Erde herrühren. Trans. of the Roy. Soc. Dublin (2) **1**, 319, 1883.
39. A. A. Michelson u. E. W. Morley, Über die relative Bewegung der Erde durch den Lichtäther. Sill. Journ. **34**, 333, 1887.
40. W. Sutherland, Relative Bewegung von Erde und Äther. Nature **63**, 205, 1900.

41. O. Lodge, Bemerkung zu Sutherlands Kritik über das Ätherexperiment von Michelson und Morley. Phil. Mag. **46**, 343, 1898.
42. H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1895. 2. Ausg. Leipzig 1906.
43. A. A. Michelson, Die relative Bewegung der Erde in bezug auf den Äther. Phil. Mag. (6) **8**, 716, 1904.
44. W. Wien, Über einen Versuch zur Entscheidung der Frage, ob sich der Lichtäther mit der Erde bewegt oder nicht. Phys. Zeitschr. **5**, 585, 1904.
45. A. Schweitzer, Über die experimentelle Entscheidung der Frage, ob sich der Lichtäther mit der Erde bewegt oder nicht. Phys. Zeitschr. **5**, 809, 1904.
46. E. W. Morley u. D. C. Miller, Auszug aus einem Brief an Lord Kelvin. Phil. Mag. (6) **8**, 753, 1904.
47. E. W. Morley u. D. C. Miller, Bericht über ein Experiment zur Entdeckung des Fitzgerald-Lorentz-Effekts. Phil. Mag. (6) **9**, 680, 1905.
48. J. Lüroth, Eine Bemerkung zum Michelsonschen Versuche. Ber. d. Bayr. Ak. d. W. **7**, 1909.
49. E. Kohl, Über den Michelsonschen Versuch. Ann. d. Phys. **28**, 259, 1909.
50. E. Kohl, Ergänzende Bemerkungen zum Aufsatz: Über den Michelsonschen Versuch. Ann. d. Phys. **28**, 662, 1909.
51. M. Laue, Ist der Michelson-Versuch beweisend? Ann. d. Phys. **33**, 156, 1910.
52. H. A. Lorentz, Elektromagnetische Vorgänge in einem System, das sich mit einer willkürlichen Geschwindigkeit bewegt. Versl. K. Ak. van Wet. **12**, 986, 1904.
53. A. Einstein, Über das Relativitätsprinzip. Arch. des Science phys. et nat. Genève **29**, 1, 1910.
54. Hermann Minkowski, Die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Gött. Nachr., S. 1—59, 1908.
55. Hermann Minkowski, Raum und Zeit. Phys. Zeitschr. **10**, 104, 1909; Jahrb. d. D. Math. Ver. **18**, 75—88, 1909.
56. A. Einstein u. J. Laub, Über die elektromagnetischen Grundgleichungen für bewegte Körper. Ann. d. Phys. **26**, 532, 1908.
57. A. Einstein u. J. Laub, Berichtigung zur Abhandlung: „Über d. elektrom. . . . .“. Ann. d. Phys. **27**, 232, 1908.
58. A. Einstein, Bemerkungen zu unserer Arbeit: „Über die elektrom. . . . .“ Ann. d. Phys. **28**, 445, 1909.
59. Lord Rayleigh, Erzeugt Bewegung durch den Äther Doppelbrechung? Phil. Mag. **4**, 678, 1902.
60. D. B. Brace, Über Doppelbrechung in Materie, die sich durch den Äther bewegt. Boltzmann-Festschrift, S. 576, 1907; Phil. Mag. (6) **7**, 317, 1904.
61. D. B. Brace, Die negativen Resultate der Messungen von Effekten zweiter und dritter Ordnung der Ätherstörung und mögliche Methoden für Effekte erster Ordnung. Phil. Mag. (6) **10**, 71, 1905.

62. J. Larmor, Über die festgestellte Abwesenheit von Wirkungen durch Bewegung durch den Äther und über die Hypothese von Fitzgerald-Lorentz. Phil. Mag. (6) **7**, 621, 1904.
63. A. Einstein, Über die Möglichkeit einer neuen Prüfung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **23**, 197, 1907.
64. G. H. Schott, Über ein neues Experimentalproblem der Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **8**, 292, 1907.
65. J. Laub, Zur Theorie der Dispersion und Extinktion des Lichtes in leuchtenden Gasen und Dämpfen. Ann. d. Phys. **29**, 109, 1909.
66. J. Laub, Zur Theorie der longitudinalen magneto-optischen Effekte in leuchtenden Gasen und Dämpfen. Sitzber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. 1909.
67. W. Kaufmann, Über die Konstitution des Elektrons. Ann. d. Phys. **19**, 487, 1906.
68. W. Kaufmann, Nachtrag zu der Abhandlung: „Über d. Konstitution des Elektrons". Ann. d. Phys. **20**, 639, 1906.
69. M. Planck, Die Kaufmannschen Messungen der Ablenkbarkeit der β-Strahlen in ihrer Bedeutung für die Dynamik der Elektronen. Phys. Zeitschr. **7**, 753, 1906; Ber. d. D. Phys. Ges. **4**, 418, 1906.
70. M. Planck, Nachtrag zu der Besprechung der Kaufmannschen Ablenkungsmessungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 301, 1907.
71. W. Kaufmann, Bemerkungen zu Herrn Plancks Nachtrag zu der Besprechung der Kaufmannschen Ablenkungsmessungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 667, 1907.
72. J. Stark, Bemerkung zu Herrn Kaufmanns Einwand „Antwort auf einen Einwand . . .". Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 14, 1908.
73. W. Kaufmann, Erwiderung an Herrn Stark. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 91, 1908.
74. Wilhelm Heil, Zur Theorie der Kaufmannschen Versuche über die elektromagnetische Ablenkung der β-Strahlen. Berl. Diss. 1909.
75. A. Bestelmeyer, Spezifische Ladung und Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **22**, 429, 1907.
76. H. A. Bucherer, Die experimentelle Bestätigung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **28**, 513, 1909.
77. A. Bestelmeyer, Bemerkungen zur Abhandlung H. A. Bucherers: „Die experimentelle Bestätigung . . ." Ann. d. Phys. **30**, 166, 1909.
78. K. Wolz, Die Bestimmung von e/m_0. Ann. d. Phys. **30**, 273, 1909.
79. H. A. Bucherer, Antwort auf die Kritik des Herrn A. Bestelmeyer bezüglich meiner experimentellen Bestätigung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **30**, 794, 1909.
80. A. Bestelmeyer, Erwiderung auf die Antwort des Herrn A. H. Bucherer. Ann. d. Phys. **32**, 131, 1910.
81. E. Hupka, Beitrag zur Kenntnis der trägen Masse bewegter Elektronen. Ann. d. Phys. **31**, 169, 1910.
82. W. Heil, Diskussion der Versuche über die träge Masse bewegter Elektronen. Ann. d. Phys. **31**, 519, 1910.

83. **M. Planck**, Das Prinzip der Relativität und die Grundgleichungen der Mechanik. Ber. d. D. Phys. Ges. **4**, 136, 1906.
84. **A. Einstein**, Über eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der transversalen und longitudinalen Masse. Ann. d. Phys. **21**, 583, 1906.
85. **J. Classen**, Eine Neubestimmung von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ für Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **9**, 762, 1908.
86. **Fr. T. Trouton**, Die Resultate eines elektrischen Experimentes über die relative Bewegung von Erde und Äther, das von Prof. **Fitzgerald** angegeben ist. Dubl. Trans. (2) **7**, 379, 1902.
87. **Fr. T. Trouton** u. **H. R. Noble**, Die Kräfte, die auf einen geladenen Kondensator wirken, wenn er sich durch den Raum bewegt. Proc. Roy. Soc. **72**, 132, 1903.
88. **Fr. T. Trouton** u. **A. O. Rankine**, Über den elektrischen Widerstand bewegter Materie. Proc. Roy. Soc. (A) **8**, 420, 1908.
89. **A. Einstein**, Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig? Ann. d. Phys. **18**, 640, 1905.
90. **A. Einstein**, Das Prinzip von der Erhaltung der Schwerpunktsbewegung und die Trägheit der Energie. Ann. d. Phys. **20**, 627, 1906.
91. **P. Ehrenfest**, Die Translation deformierbarer Elektronen und der Flächensatz. Ann. d. Phys. **22**, 204, 1907.
92. **A. Einstein**, Bemerkung zu der Notiz des Herrn **Ehrenfest**: „Die Translation deformierbarer Elektronen ...". Ann. d. Phys. **22**, 206, 1907.
93. **A. Einstein**, Über die vom Relativitätsprinzip geforderte Trägheit der Energie. Ann. d. Phys. **23**, 371, 1907.
94. **K. v. Mosengeil**, Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum. Ann. d. Phys. **22**, 791, 1907.
95. **M. Planck**, Zur Dynamik bewegter Systeme. Sitzber. d. Kgl. Akad. d. Wiss. Berlin **29**, 452, 1907.
96. **E. Cunningham**, Die elektromagnetische Masse eines bewegten Elektrons. Phil. Mag. (6) **14**, 538, 1907.
97. **A. Sommerfeld**, Ein Einwand gegen die Relativtheorie der Elektrodynamik und seine Beseitigung. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 642, 1907.
98. **J. A. Vollgraff**, Rotierendes Dielektrikum im magnetischen Felde. Ann. d. Phys. **27**, 229, 1908.
99. **Ph. Frank**, Das Relativitätsprinzip der Mechanik und die Gleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Ann. d. Phys. **27**, 897, 1908.
100. **Ph. Frank**, Relativitätstheorie und Elektronentheorie in ihrer Anwendung zur Ableitung der Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Ann. d. Phys. **27**, 1059, 1908.
101. **M. Planck**, Bemerkungen zum Prinzip der Aktion und Reaktion in der allgemeinen Dynamik. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 838, 1908.
102. **M. Laue**, Die Wellenstrahlung einer bewegten Punktladung nach dem Relativitätsprinzip. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 810, 1908.
103. **G. Nordström**, Die Energiegleichung für das elektrische Feld bewegter Körper. Diss. Helsingfors 1908.

104. D. Mirimanoff, Über die Grundgleichungen der Elektrodynamik bewegter Körper und das Prinzip der Relativität. Ann. d. Phys. **28**, 192, 1909.
105. A. Einstein, Bemerkung zur Arbeit von D. Mirimanoff: „Über die Grundgleichungen . . .“. Ann. d. Phys. **28**, 885, 1909.
106. D. Mirimanoff, Bemerkung zur Notiz von A. Einstein: „Bemerkung zu der Arbeit . . .“. Ann. d. Phys. **28**, 1088, 1909.
107. M. Born, Die träge Masse und das Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. **30**, 573, 1909.
108. M. Born, Die Theorie des starren Elektrons in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **30**, 1, 1909.
109. M. Born, Berichtigung zu der Arbeit: „Die Theorie des starren . . .“. Ann. d. Phys. **30**, 890, 1909.
110. Ph. Frank, Die Stellung des Relativitätsprinzips im System der Mechanik und der Elektrodynamik. Ber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. Wien IIa, **118**, 1, 1909.
111. A. Sommerfeld, Über die Zusammensetzung der Geschwindigkeiten in der Relativtheorie. Phys. Zeitschr. **10**, 826, 1909.
112. G. N. Lewis u. R. Jolman, Das Prinzip der Relativität und die Nicht-Newtonsche Mechanik. Phil. Mag. (6) **18**, 510, 1909.
113. M. Abraham, Zur Elektrodynamik bewegter Körper. Rend. del Circolo Mat. di Palermo **25**, 2, 28, 1909.
114. G. Nordström, Zur Elektrodynamik Minkowskis. Phys. Zeitschr. **10**, 681, 1909.
115. M. Abraham, Zur elektromagnetischen Mechanik. Phys. Zeitschr. **10**, 737, 1909.
116. A. Scheye, Über die Fortpflanzung des Lichtes in einem bewegten Dielektrikum. Ann. d. Phys. **30**, 80, 1909.
117. J. Ishiwara, Zur Optik der bewegten ponderablen Medien. Proc. of the Tokyo Math.-Phys. Soc. 1909.
118. M. Born, Über die Definition des starren Körpers in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Phys. Zeitschr. **11**, 233, 1910.
119. G. Herglotz, Über den vom Standpunkt des Relativitätsprinzips aus als „starr“ zu bezeichnenden Körper. Ann. d. Phys. **31**, 393, 1910.
120. J. Levi-Civita, Über die Lorentz-Einsteinschen starren Bewegungen. Ann. d. Phys. **32**, 237, 1910.
121. P. Ehrenfest, Gleichförmige Rotation starrer Körper und Relativitätstheorie. Phys. Zeitschr. **10**, 855, 1909.
122. M. Born, Zur Kinematik des starren Körpers im System des Relativitätsprinzips. Gött. Nachr. 1910.
123. M. Born, Eine Ableitung der Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern vom Standpunkt der Elektronentheorie. Math. Ann. **68**, 527, 1910.
124. M. Abraham, Über die Elektrodynamik Minkowskis. Rend. del Circolo Mat. di Palermo **30**, 1910.
125. E. Cunningham, Das Prinzip der Relativität in der Elektrodynamik. Proc. of the London Math. Soc., Ser. 2, **8**, 81, 1910.

126. H. R. Hassé, Die Grundgleichungen der Elektrodynamik und der Einfluß der Erdbewegung auf die optischen und elektrischen Erscheinungen. Proc. of the London Math. Soc., Ser. 2, **8**, 178, 1910.
127. H. Bateman, Die Transformation der elektrodynamischen Gleichungen. Proc. of the London Math. Soc., Ser. 2, **8**, 223, 1910.

b) Zusammenfassende Arbeiten.

W. Wien, Über die Fragen, welche die translatorische Bewegung des Lichtäthers betreffen. Beilage zu Wied. Ann. Phys.-Chem. **65**, 1898.
H. A. Lorentz, Elektronentheorie. Enz. d. math. Wiss. **5**, 2.
A. Einstein, Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **4**, 411, 1907.
Max Abraham, Theorie der Elektrizität. Bd. II, S. 390, 1908.
H. A. Lorentz, Die Elektronentheorie und ihre Anwendungen auf die Licht- und Wärmeerscheinungen. Leipzig 1909.
A. Winkelmann, Handbuch der Physik. 3. Auflage, Bd.: Optik.
Paul Drude, Lehrbuch der Optik. 2. Auflage, 1906.

Auf dem Gebiete der Elektrodynamik und Optik bewegter Körper sehen wir in den letzten Jahrzehnten einen raschen Wechsel der theoretischen Ansichten, der von außerordentlich wichtigen Folgen für das gesamte physikalische Wissen begleitet ist. Beim näheren Studium der Theorien kann man sich leicht überzeugen, daß in allen, mit Ausnahme der Einsteinschen, die Frage nach der Beweglichkeit des Äthers die Hauptrolle spielt.

Der Äther beschäftigt schon seit langer Zeit die Physiker, und zahlreich sind die Hypothesen, die über das Wesen des Äthers gemacht wurden. Die große Wichtigkeit des Lichtträgers und der sich auf ihn beziehenden Fragen wurde frühzeitig erkannt, und mit Recht sagte Fizeau: „daß die größten Fortschritte der physikalischen Wissenschaften die wahrscheinliche Folge von Entdeckungen sein werden, die sukzessive unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand erweitern".

Wie mannigfaltig aber auch die Hypothesen über die Dynamik des Äthers sein mögen, so können sie doch im Grunde auf drei zurückgeführt werden; sie beziehen sich alle auf das Verhältnis des Äthers zur ponderablen Materie bzw. zur Elektrizität.

a) Entweder haftet der Äther an der Materie und wird bei allen Bewegungen, die ihr erteilt werden, mitgeführt;

b) oder der Äther ist frei, befindet sich in absoluter Ruhe und wird von der Bewegung der Körper nicht beeinflußt;

c) ein Teil des Äthers ist frei, der andere ist an die Moleküle und Elektronen gekoppelt und wird bei der Bewegung von der Materie mitgenommen.

Die letzte Hypothese wurde von Fresnel erdacht, um die Aberration der Fixsterne zu erklären. Das Aberrationsphänomen, das bekanntlich durch die Newtonsche Emissionshypothese eine einfache Erklärung fand, bereitete nämlich der sonst so siegreichen Undulationstheorie große Schwierigkeiten, so daß man schon in den mechanischen Lichttheorien den ruhenden Äther einzuführen gezwungen war.

Wenden wir uns nun gleich den elektromagnetischen Theorien zu, so können wir sagen, daß die Hertzsche Elektrodynamik zu der ersten Kategorie der oben genannten Systeme gehört. Der Hertzschen Theorie liegt der Gedanke zugrunde, daß der Äther vom bewegten Körper vollständig mitgeführt wird. Die Theorie von Hertz läßt sich im wesentlichen in das System der Newtonschen Mechanik einordnen; denn die Axiome der klassischen Mechanik behalten in ihr unverändert ihre Gültigkeit. Die elektromagnetischen Erscheinungen sind bei Hertz nur von dem relativen Bewegungszustande der Körper und des Beobachters abhängig; und insofern kann man auch die Hertzsche Theorie als eine Relativitätselektrodynamik ansehen. Wenn auch die Hertzsche Relativitätstheorie mit den negativen Ergebnissen aller Versuche, welche die Bewegung der Erde relativ zum Äther nachweisen sollten, in Einklang steht, so gibt es doch einige Erscheinungen, die ihr unüberwindliche Schwierigkeiten bieten. Es sind dies vor allem die Aberration und der geniale Versuch von Fizeau, wobei die Lichtgeschwindigkeit in bewegtem Wasser gemessen wurde.

Die letztgenannten Experimente bildeten zweifellos den Grund, daß H. A. Lorentz an die Spitze seiner auf der Elektronentheorie basierenden Elektrodynamik die Hypothese des absolut ruhenden Äthers stellte. Es ist wohl überflüssig, die glänzenden Erfolge, welche die Lorentz-Abrahamsche Theorie erzielte, zu erwähnen. Gleichzeitig mit der Lorentzschen Dynamik lebten aber die alten Fragen auf, ob es nicht möglich wäre, eine absolute Bewegung zu konstatieren. Denn wenn es richtig ist, daß sich die Erde in einem absolut ruhenden Äthermeer bewegt, so kann man hoffen, daß es durch optische bzw. elektrodynamische Laboratoriumsversuche möglich sein wird, die relative Geschwindigkeit der Erde zum Lichtträger festzustellen. Nun zeigte aber Lorentz, daß trotz der Ruhe des Äthers die von einer irdischen Quelle kommenden Lichtstrahlen niemals durch die Erdbewegung beeinflußt werden, wenn man nur die Größen erster Ordnung in $\frac{v}{c}$ ($v =$ Translationsgeschwindigkeit des Körpers, $c =$ Lichtgeschwindigkeit im Vakuum) berücksichtigt. Anders verhält es sich aber, wenn

wir noch die quadratischen Glieder in $\frac{v}{c}$ in Betracht ziehen. Obwohl der Bruch $\frac{v^2}{c^2}$ sehr klein ist, gibt es doch einen Versuch (Michelsonscher Interferenzversuch), der uns nach der Lorentzschen Theorie in ihrer ursprünglichen Fassung die Möglichkeit liefert, die absolute Erdgeschwindigkeit zu bestimmen. — Infolge des negativen Ergebnisses des Michelsonschen Experiments war Lorentz gezwungen, eine neue Hypothese einzuführen, nach der die Dimensionen eines Körpers von seiner absoluten Bewegung im Raume abhängig sein sollen, und zwar sollen alle Körper in Richtung ihrer Bewegung eine Kontraktion im Verhältnis

$$1 : \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

erleiden.

Die auf der Grundlage der Kontraktionshypothese von Lorentz [1]) später ausgebaute Theorie stand bereits der Relativitätstheorie sehr nahe. Lorentz zeigte, daß bei geeigneter Wahl der Raum- und Zeitkoordinaten, seine elektromagnetischen Grundgleichungen für Systeme von Elektronen beim Übergang von einem ruhenden zu einem bewegten System invariant bleiben. Lorentz stand aber noch nicht auf dem Boden des Relativitätsprinzips, und hielt an der Hypothese des absolut ruhenden Äthers fest.

In derselben Zeit gelangte unabhängig von der letztgenannten Arbeit A. Einstein zu der Erkenntnis, daß die Schwierigkeiten der Elektrodynamik in den Grundlagen unseres physikalischen Wissens wurzeln, daß es vor allem notwendig sei, die Messungsmethoden für die Raum- und Zeitgrößen festzulegen. Die Grundaxiome der Einsteinschen Theorie bilden das Prinzip der Relativität und das der konstanten Lichtgeschwindigkeit, die aussagen, daß die Naturerscheinungen den Nachweis einer absoluten Bewegung nicht zulassen, obwohl sich das Licht im Vakuum mit der konstanten, vom Bewegungszustand des Beobachters und der Lichtquelle unabhängigen Geschwindigkeit c fortpflanzt. Das Prinzip der Relativität in Verbindung mit dem der konstanten Lichtgeschwindigkeit führt auf der Basis der Einsteinschen Definition der Zeitdauer notwendig zu einer Modifikation des Raum- und Zeitbegriffs, die in den Einsteinschen Transformationsgleichungen ihren Ausdruck findet.

---

1) H. A. Lorentz, Akad. v. Wet. te Amsterdam **11**, 787, 1903.

Die Folgerungen der Relativitätstheorie sind von außerordentlicher Wichtigkeit nicht nur für die Physik, sondern für die gesamte Naturerkenntnis. Dem Begriffe der Gleichzeitigkeit kann man in dieser Theorie keine absolute Bedeutung mehr zuschreiben; zwei Uhren, die für einen relativ zu ihnen ruhenden Beobachter synchron laufen, müssen für einen relativ zu ihnen bewegten Beobachter einen Gangunterschied zeigen. Die Raumanschauung wird mit dem Zeitbegriff durch die Lorentz-Einsteinschen Transformationsgleichungen so eng verknüpft, daß man, wie es zuerst Minkowski klar ausgesprochen hat, zu der Folgerung kommt, der Raumbegriff habe überhaupt keine selbständige Existenz, sondern habe erst Sinn in Verbindung mit dem Zeitbegriff. Die berühmten Newtonschen leges motus erweisen sich in der Relativitätstheorie nur in erster Annäherung richtig, und zwar solange man sich auf Geschwindigkeiten beschränkt, die klein sind im Vergleich mit der Lichtgeschwindigkeit; die Energie hat materielle Eigenschaften, denn sie besitzt Trägheit.

In Anbetracht dessen ist es von Interesse, einen Überblick über die Tatsachen zu haben, welche einer Theorie, die zu so radikalen Folgerungen führt, zugrunde liegen.

Der folgende Bericht soll zwei Teile enthalten. Im ersten Kapitel werden diejenigen sowohl von irdischen, wie auch von außerirdischen Quellen herrührenden Erscheinungen behandelt, bei denen nur die Glieder erster Ordnung in $\frac{v}{c}$ experimentell bestimmt werden. Zwar gibt schon die ursprüngliche Theorie von Lorentz[1]) Rechenschaft von allen den Tatsachen, bei denen nur die Größen erster Ordnung in $\frac{v}{c}$ berücksichtigt werden, so, daß die genannten Erscheinungen keinen genügenden Beweis für die Richtigkeit des Relativitätsprinzips liefern können. Jedoch sollen auch die Beobachtungen, die sich auf Größen erster Ordnung in $\frac{v}{c}$ beziehen, aus folgendem Grunde angeführt werden. Die Hertzsche Elektrodynamik steht im Widerspruch mit der Aberration, mit den Versuchen von Fizeau, Eichenwald, Wilson usw. Da auch in der Einsteinschen Theorie die elektromagnetischen Erscheinungen nur von der relativen Bewegung der Körper abhängen soll, ist es von großer Wichtigkeit, zu sehen, wie

1) H. A. Lorentz, Versuch einer Theorie der elektrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leiden 1895. (Neudruck Leipzig 1906.)

das Relativitätsprinzip die weiter unten anzuführenden Experimente erklärt.

Im zweiten Teile sollen diejenigen von der Relativitätstheorie geforderten Tatsachen angeführt werden, deren experimentelle Bestätigung gewissermaßen ein „Experimentum crucis" für die Richtigkeit des Relativitätsprinzips bildet. Es sind dies Versuche, bei denen die gemessene Translationsgeschwindigkeit als Größe zweiter Ordnung in bezug auf die Lichtgeschwindigkeit auftritt.

An die Beschreibung der Versuche wird eine kurze theoretische Erklärung angeknüpft, die den wesentlichen Gedankengang ausdrückt. Mathematische Ausführungen werden nur gebracht, wenn es für das Verständnis des Experiments nötig ist. Insofern es von Interesse erscheint, wird auch eine Parallele mit anderen Theorien gezogen. — Was die ausführliche Theorie der zu behandelnden Erscheinungen betrifft, so möge vor allem auf den in diesem Jahrbuch von A. Einstein veröffentlichten Bericht hingewiesen werden (A. Einstein, Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **4**, 412, 1907).

Kapitel I.

Versuche, die sich auf Größen erster Ordnung in $\frac{v}{c}$ beziehen.

a) Optische Versuche mit positivem Ergebnisse.

1. Die Aberration des Lichtes. Als Bradley [1] im Jahre 1727 sich bemühte, bei den Fixsternen eine Parallaxe aufzufinden, fand er eine scheinbare Änderung ihres Ortes. Jedoch konnte sich Bradley bald aus vielen Gründen überzeugen, daß die Änderung nicht parallaktischen Charakters war, sondern daß es sich um eine ganz neue Erscheinung, die sogenannte Aberration des Lichtes, handelte. Die Aberration beruht in der Änderung der scheinbaren Lage von Gestirnen, welche durch die Bewegung hervorgerufen wird, die der Beobachter infolge der Erddrehung ausführt. Die Verschiebung ist am größten, wenn die Erde senkrecht zur Sehrichtung fortschreitet. Den allen Fixsternen gemeinsamen Winkel α, der uns den Ort angibt, nach dem die Sterne verschoben sind, falls Visierlinie und Bewegung der Erde senkrecht aufeinander stehen, nennt man die Aberrationskonstante. Es besteht bekanntlich die Beziehung:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{v}{c} \cdot$$

Für α fand Bradley den Wert 20,25″; W. Struve [2] erhielt aus

seinen Beobachtungen $\alpha = 20{,}445''$, später (1853) erhielt er $\alpha = 20{,}313''$. Nach den Berechnungen von Gill [3] ergibt sich als bester Mittelwert $\alpha = 20{,}496''$; während die neuesten Untersuchungen von Loewy und Puiseaux [4] einen Wert lieferten, der mit dem ersten Struveschen vollkommen übereinstimmt, nämlich $\alpha = 20{,}445''$. Diesen Wert kann man gegenwärtig als den wahrscheinlichsten ansehen.

Die Größe der Aberrationskonstante ist auch vollständig unabhängig von der Natur des Mediums, durch welches sich das Licht ausbreitet. Den Beweis dafür gab Airy [5], der Versuche mit Fernrohren, die mit Wasser gefüllt waren, anstellte und für die Aberration denselben Wert, wie die oben genannten Beobachter erhielt.

Das Aberrationsphänomen bereitete allen Theorien, welche die Hypothese des mitbewegten Äthers enthielten, große Schwierigkeiten. Stokes versuchte die Aberration durch die Annahme zu erklären, daß der mit der Erdkugel mitbewegte Lichtäther an allen Punkten der Erdoberfläche dieselbe Geschwindigkeit wie die Erde besitzt und daß bei dieser Bewegung des Äthers ein Geschwindigkeitspotential vorhanden ist. H. A. Lorentz zeigte aber, daß sich die Annahmen widersprechen, solange man an der Inkompressibilität des Äthers festhält.

Die Relativitätstheorie führt auf der Grundlage des modifizierten Raum- und Zeitbegriffs notwendig auf das Aberrationsphänomen, wobei es sich zeigt, daß es gar nicht nötig ist, auf den Äther einzugehen.

Es mögen nun zwei Koordinatensysteme K und K' gegeben sein, die relativ zueinander mit der konstanten Geschwindigkeit v bewegt sind; es möge ferner in einem System etwa in K' der Ausdruck für die elektromagnetischen Wellen gegeben sein. Wendet man auf die Wellenformel die Einsteinschen Transformationsgleichungen für die Raum- und Zeitkoordinaten an, so erhält man ohne jede Schwierigkeit die Gleichung, die den Einfluß der Relativbewegung des Beobachters auf den scheinbaren Ort der Fixsterne zeigt.

2. Das Dopplersche Prinzip. Das von Doppler [6] gefundene und von Fizeau zuerst exakt ausgesprochene Prinzip sagt bekanntlich aus, daß bei einer relativen Verschiebung zwischen Lichtquelle und Beobachter die Wellenlänge des emittierten Lichtes sich ändert.

Die Gültigkeit des Prinzips wurde zuerst in der Astronomie bestätigt. Vor allem sind hier die Beobachtungen von Secchi [7] und Cornu [8] zu nennen.

Einen neuen Aufschwung nahm die Bestimmung der Geschwindigkeit von Fixsternen mit Hilfe des Dopplerschen Prinzips, als zuerst im Jahre 1888 H. C. Vogel [9] die photographische Methode bei

seinen Beobachtungen anwandte. Heute wird die Methode von allen Astrophysikern angewendet, und die Fehlergrenze in den Geschwindigkeitsbestimmungen ist außerordentlich gesunken.

Wenn es auch nach den astronomischen Beobachtungen nicht mehr zweifelhaft war, daß das Dopplersche Prinzip auch in der Optik Gültigkeit hat, so war es doch sehr wichtig, im Laboratorium einen experimentellen Beweis für seine Richtigkeit zu liefern. Die Aufgabe war sehr schwierig, weil die Verschiebung der Linien erst dann beobachtbar wird, wenn die Geschwindigkeit der Lichtquelle merklich wird in Vergleich zu der Lichtgeschwindigkeit. Im Jahre 1905 gelang es Stark [10], den Dopplereffekt an von einer irdischen Quelle emittiertem Licht nachzuweisen, indem er zeigte, daß das von einer Kanalstrahlenröhre kommende Licht auf der photographischen Platte ein verschobenes Linienspektrum liefert.

Das Dopplersche Prinzip bereitete den verschiedenen Theorien viele Schwierigkeiten. Es sei nur auf die Polemik zwischen Petzval, Doppler und Mach, ferner auf die Arbeiten von Klinkerfues und Ketteler hingewiesen. Die allgemeine Gültigkeit des Prinzips hat zuerst H. A. Lorentz auf elektronentheoretischem Wege bewiesen. In der Relativitätstheorie führt die oben geschilderte Methode zugleich auch auf das Dopplersche Prinzip.

3. Der Versuch von Fizeau. Um die Frage nach der Beweglichkeit des Äthers zu lösen, stellte Fizeau [12] folgenden auf einer Interferenzmethode beruhenden Versuch an. Hinter dem Objekt sind zwei Spalte nebeneinander aufgestellt; von diesen gehen zwei parallele Strahlenbündel durch zwei parallel nebeneinander gestellte, mit Wasser gefüllte Röhren, werden dann durch eine Linse vereinigt und im Vereinigungspunkt von einem Spiegel reflektiert. Der Spiegel ist so aufgestellt, daß die Strahlen bei der Reflexion ihre Bahn miteinander vertauschen, so daß diejenigen, die beim Hinwege in der rechts liegenden Röhre waren, sich nach der Reflexion in der linken Röhre fortpflanzen und umgekehrt. Auf diese Weise gelangen die beiden Spaltbilder zum Ausgangspunkt zurück und bilden da Interferenzstreifen. Setzt man das Wasser in beiden Röhren zugleich und im entgegengesetzten Sinne in Bewegung, so geht das eine Strahlenbündel sowohl beim Hinwege wie beim Rückwege mit dem strömenden Wasser, das andere beidemal gegen die Strömung. Die von der Bewegung stammenden Effekte müssen sich auf diese Weise addieren. Wird nun das Licht mit dem Wasser fortgeführt, so muß eine Verschiebung der Interferenzstreifen eintreten. In den Messungen von Fizeau zeigte

sich, daß bereits bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 m/sec eine Verschiebung eintrat; bei einer Wassergeschwindigkeit von 7 m/sec erhielt Fizeau aus 19 übereinstimmenden Beobachtungen eine Verschiebung des Interferenzstreifens um 0,46 der Breite einer Franse.

Bezeichnet man mit n den Brechungsindex des Wassers, so läßt sich die Geschwindigkeit im strömenden Wasser durch die Formel darstellen:

$$\omega = \frac{c}{n} \pm v\left(1 - \frac{1}{n^2}\right).$$

Den Faktor $1 - \frac{1}{n^2}$ nennt man den Fresnelschen Mitführungskoeffizienten.

Denselben Versuch führte Fizeau auch mit strömender Luft aus (Geschwindigkeit der Luft = 25 m/sec). Er fand, daß die Bewegung der Luft keine merkliche Verschiebung der Interferenzstreifen bewirkte.

Das Fizeausche Experiment wurde von Michelson und Morley [13] mit einer verfeinerten Anordnung wiederholt. Aus zahlreichen Versuchen, bei denen die Geschwindigkeit des Wassers zwischen 5 bis 8 m/sec variierte, ergab sich als Mittelwert für die Verschiebung des zentralen Streifens etwas mehr als die ganze Breite einer Franse. Für den Mitführungskoeffizienten ergab sich $0{,}438 \pm 0{,}02$.

Die Lichttheorien, welche auf der Grundlage des mitbewegten Äthers aufgebaut waren, sowohl die mechanische wie auch die Hertzsche Elektrodynamik, vermochten den Fizeauschen Versuch nicht zu erklären. Denn nach dem Newtonschen Axiom der Relativität müßte die Lichtgeschwindigkeit im bewegten Wasser $\frac{c}{n} \pm v$ sein; ferner müßte auch bei dem Versuche mit bewegter Luft eine Verschiebung der Interferenzstreifen eintreten und zwar etwa um 0,82. Fresnel stellte daher die Hypothese auf, daß der Lichtträger nur teilweise an der Geschwindigkeit der Körper teilnehme und zwar mit dem Bruchteil $1 - \frac{1}{n^2}$.

H. A. Lorentz[1]) erhielt aus der Annahme des absolut ruhenden Äthers auf elektronentheoretischem Wege den Mitführungskoeffizienten. Der Faktor $1 - \frac{1}{n^2}$ kommt bei Lorentz daher, daß nur die an der Materie haftende elektromagnetische Energie vom bewegten Körper mitgenommen wird.

1) l. c.

Die Erklärung des Fizeauschen Versuches gestaltet sich in der Relativitätstheorie ganz anders. Man kann sagen, nach dem Relativitätsprinzip wird das Licht vollständig vom bewegten Körper mitgeführt, und trotzdem finden wir nicht $\frac{c}{n} \pm v$, sondern die durch die obige Gleichung ausgedrückte Geschwindigkeit. Die Theorie des Fizeauschen Experiments folgt unmittelbar aus dem Relativitätsprinzip und aus den für die Raum- und Zeitgrößen festgesetzten Meßregeln, aus denen sich ergibt, daß das Zeit- und Längenmaß vom Bewegungszustand des Beobachters relativ zu den Uhren bzw. zu den Maßstäben abhängen. Aus einer vom Verf. dieses Berichtes angestellten Betrachtung scheint klar hervorzugehen, daß der Fresnelsche Mitführungskoeffizient im engen Zusammenhange mit den Grundlagen der Relativitätstheorie steht. Nimmt man nämlich die allgemeine Gültigkeit des Relativitätsprinzips und des Prinzips der konstanten Lichtgeschwindigkeit im Vakuum an, verlangt man ferner, daß der Gang der Uhren vom Medium, das sich zwischen ihnen befindet, unabhängig sein soll, so folgt, daß die von einem ruhenden Beobachter im strömenden Wasser gemessene Lichtgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$\omega = \frac{\frac{c}{n} + v}{1 + \frac{v}{nc}} = \frac{c}{n} + \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\left\{v - \frac{v^2}{cn} + \ldots\right\}$$

ausgedrückt ist.

Man hat es hier nicht mit einer objektiven Änderung der Eigenschaften des Lichtes im strömenden Wasser zu tun; es ist vielmehr eine im beobachtenden Organ stattfindende subjektive Veränderlichkeit der Lichtgeschwindigkeit, die vom Bewegungszustand des Beobachters relativ zum Wasser abhängt. Würde sich der Beobachter mit dem Wasser mitbewegen, so würde er die Geschwindigkeit $\frac{c}{n}$ messen; einen Einfluß der Bewegung würde er nie, und zwar auch nicht in Größen höherer Ordnung in bezug auf $\frac{v}{c}$ bemerken.

Die Theorie des Fizeauschen Versuches kann man auch mit Hilfe des Einsteinschen Additionstheorems erhalten [17], das unmittelbar aus den Transformationsgleichungen folgt.

b) Optische Versuche mit negativem Ergebnis.

Zahlreich sind die Versuche, welche die Frage entscheiden sollten, ob eine gemeinschaftliche Translation der miteinander in Wechselwirkung

stehenden Körper, wie sie jedes System infolge des jährlichen Umlaufes der Erde besitzt, einen Einfluß auf die elektromagnetischen Erscheinungen ausübt. Wir können gleich sagen: Die Beobachtungen haben gezeigt, daß bei Benutzung irdischer Lichtquellen die Erscheinungen unabhängig von der Orientierung der Apparate in bezug auf die Bewegungsrichtung der Erde sind.

Wenden wir uns nun den einzelnen Experimenten zu, so sind vor allem zu erwähnen:

1. Die Versuche von Arago, Respighi, Hoek, Ketteler und Mascart über die Brechung des Lichtes. Die genannten Physiker haben durch zahlreiche Experimente nachgewiesen, daß die

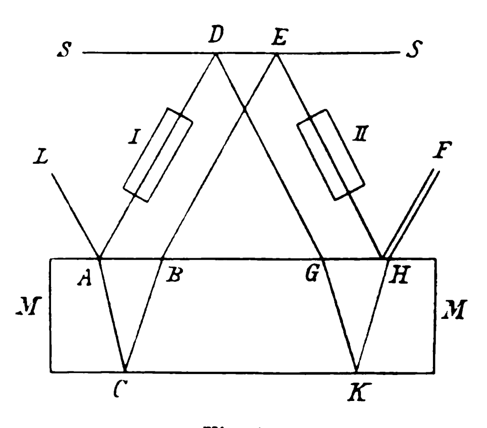


Fig. 1.

Bewegung der Erde keinen wahrnehmbaren Einfluß auf die Brechung des Lichtes ausübt.

2. Die Interferenzversuche von Ketteler und Mascart. Durch zwei mit Wasser gefüllte, gleiche, planparallel abgeschliffene und mit planparallelen Platten verschlossene Röhren werden die beiden Strahlen eines Jaminschen Interferentialrefraktors in der Weise geschickt, daß der eine Strahl die Röhre I nach der Reflexion an der Platte (A), der andere Strahl die Röhre II nach der Reflexion in C, also in entgegengesetzter Richtung, durchläuft (siehe Fig. 1).

Trotzdem die beiden Röhren durch die Erdbewegung mitgenommen werden, bleibt die Lage der Interferenzstreifen von jeder Drehung des Apparats unabhängig [14].

Mascart [18] zeigte ferner, daß auch die Interferenzstreifen,

die sich bei Kalkspatplatten in polarisiertem Lichte zeigen, von der Erdbewegung nicht beeinflußt werden.

3. Der Versuch von Klinkerfues. Klinkerfues [19] fand, daß infolge der Erdbewegung die Absorptionsbande $\lambda = 573{,}3\ \mu\mu$ im *Na*-Dampfe um $0{,}0455\ \mu\mu$ verschoben wird. Der Versuch wurde im Jahre 1901 von Haga [20] mit einer verbesserten Anordnung wiederholt, wobei aber das Klinkerfuessche Resultat nicht bestätigt wurde. — Das Licht einer Bogenlampe durchlief die total reflektierenden Prismen 1, 2 und 3 und wurde durch eine Linse auf den Spalt eines von Schmidt & Haensch konstruierten Spektrometers konzentriert (siehe Fig. 2).

Zwischen den Prismen 1 und 2 (Lage I) oder zwischen 2 und 3 wurde ein mit Bromdampf gefülltes Rohr gestellt, so, daß in der Mit-

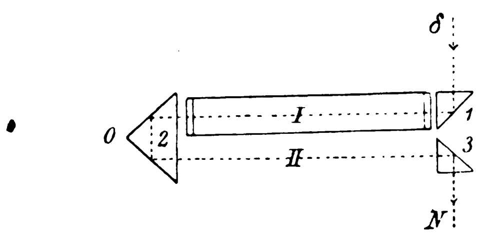


Fig. 2.

tagszeit in der Lage II die Richtung der Lichtstrahlen im Bromdampfe mit der Erdbewegung gleichgerichtet und in der Lage I entgegengesetzt war.

Zur Erzeugung der *D*-Linien wurden die Kohlen der Bogenlampe mit einem dünnen Stab blauen Einschmelzglases berührt. Das benutzte Gitter hatte große Dispersion, so daß alle zwischen den *D*-Linien liegenden Absorptionslinien des Bromdampfes zu sehen waren.

Der Klinkerfuessche Versuch beruhte auf der mikrometrischen Einstellung auf D_1 und D_2 und auf drei zwischen den *D*-Linien liegenden Bromlinien und zwar in den Lagen I und II um Mitternacht und in der Mittagszeit. Während Klinkerfues eine Verschiebung der Absorptionslinien des Bromdampfes gegen das Natriumspektrum im Betrage von $^1/_{13}$ der Entfernung der *Na*-Linien zu konstatieren glaubte, zeigten die Messungen von Haga, daß die genannte Verschiebung nicht mehr als $^1/_{1000}$ betragen konnte.

4. Der Polarisationsversuch von Fizeau. Beim schiefen Durchgang eines polarisierten Lichtbündels durch eine Glasplatte ändert

sich bekanntlich das Azimut der Polarisation. Nun ließ Fizeau um die Mittagszeit einen Lichtstrahl von West nach Ost durch eine Reihe von geneigten Glasplatten gehen. Infolge der Bewegung der Erde um die Sonne bewegen sich die Glasplatten in einer der Fortpflanzung des Lichtes entgegengesetzten Richtung; die Drehung der Polarisationsebene müßte dann nach der Überlegung von Fizeau vergrößert werden. Hat hingegen der Lichtstrahl die Richtung von Ost nach West, so müßte die Drehung der Polarisationsebene kleiner sein. Fizeau [21] glaubte tatsächlich eine Drehungsdifferenz in den beiden entgegengesetzten Richtungen von nahezu $^1/_{1500}$ der Gesamtdrehung beobachtet zu haben.

Dieser von Fizeau beobachtete Effekt steht sowohl mit der Theorie von Lorentz wie auch mit der Theorie von Einstein in Widerspruch.

Der Versuch wurde von Brace [22] und Straßer [23] wiederholt, wobei sich das Fizeausche Resultat als irrtümlich erwies.

Wenn das Ergebnis des Fizeauschen Versuchs richtig wäre, so müßte sich bei der Versuchsanordnung von Brace infolge der Erdbewegung in den beiden Lagen Ost-West, West-Ost eine Drehungsdifferenz von $0{,}024^0$ ergeben. Brace erhielt aber als Mittelwert aus seinen Beobachtungen weniger als $0{,}003^0$.

Bei der Anordnung von Straßer müßte, vorausgesetzt, daß das Fizeausche Resultat richtig ist, der Drehungsüberschuß für die Westrichtung $1{,}4^0$ betragen. Die Messungen von Straßer ergeben aber nur $0{,}018^0$. Bei der Empfindlichkeit der Straßerschen Versuchsanordnung war es möglich, den gesuchten Effekt bis auf 1 Proz. genau festzustellen.

Aus den Beobachtungen von Brace und Straßer kann daher mit Sicherheit geschlossen werden, daß der von Fizeau beobachtete Effekt nicht existiert.

5. Der Versuch von P. Nordmeyer. Den Gegenstand dieser Untersuchung bildete ein bereits von Fizeau vorgeschlagenes Experiment, das darauf hinzielt, die Abhängigkeit der Licht- und Wärmestrahlung von der Erdbewegung festzustellen. Bedeutet J_0 die Intensität der Ruhe, so sollte nach Fizeaus Überlegung $J = J_0\left(1 \pm \frac{2v}{c}\right)$ sein. Zur Prüfung dieser Formel machte Fizeau folgenden Vorschlag: Es seien auf einer horizontal drehbaren Stange in der Mitte eine Lichtquelle und an beiden Enden zwei Thermoelemente aufgestellt. Die Elemente sollen gegeneinander geschaltet sein, so, daß bei gleicher Bestrahlung die entstehenden Ströme sich aufheben. Bewirkt man das,

wenn die Stange in der Richtung der Erdbewegung steht und dreht man dann um 180⁰, so muß nach Fizeau ein Strom entstehen, der mit dem Galvanometer gemessen werden kann. Die Stärke dieses Stromes beträgt nach obiger Formel für eine Drehung um 180⁰ $^1/_{5000}$ des in einem absolut ruhenden Thermoelemente erzeugten Stromes.

Dieser Versuch wurde von Nordmeyer [24] im Bonner Institut sehr exakt zu verschiedenen Tageszeiten ausgeführt, wobei es sich zeigte, daß die Intensität des Stromes durch die Erdbewegung nicht einmal um $^1/_{300000}$ geändert wird. Man kann daher schließen, daß die Erdrotation keinen Einfluß auf die Licht- und Wärmestrahlung hat.

6. Der Versuch von Mascart und Rayleigh. Aus der Annahme des ruhenden Äthers folgt[1]), daß die Drehung der Polarisationsebene in natürlich aktiven Körpen infolge der Erdbewegung eine Änderung von etwa $^1/_{10000}$ erleidet, wenn nicht durch eine bestimmte Beziehung zwischen einigen Konstanten zwei Glieder in der Formel für die Drehung sich aufheben.

Diese Folgerung, daß die Drehung infolge der Erdbewegung beeinflußt wird, hatte bereits Mascart [26] gezogen und zu dem Ende Versuche angestellt. Er fand aber ein negatives Resultat. Wie die Herren Wachsmuth und Schönrock meinen [27], sind die Versuchsfehler bei der Mascartschen Anordnung etwa gleich so groß wie der zu erwartende Effekt.

Während Wachsmuth mit den Vorbereitungen zu einer Wiederholung des Mascartschen Versuches beschäftigt war, erschien eine sehr exakte, mit verfeinerten Mitteln ausgeführte Untersuchung von Lord Rayleigh. Rayleigh [28] benutzte bei seiner Versuchsanordnung 5 rechtsdrehende Quarzplatten von je 50 mm Dicke. Die angewandte Methode war die Halbschattenmethode. Das Licht einer Heliumröhre fiel auf eine Kollimatorlinse, dann auf einen Polarisator, dahinter auf eine Blende und dann auf einen Trog mit Zuckerlösung, in dem eine Glasplatte von entsprechender Dicke eingeschoben war, so daß das Licht in der einen Hälfte des Gesichtsfeldes durch die ganze Lösung, in der anderen durch den um die Dicke der Platte verminderten Teil der Lösung ging. Auf diese Vorrichtung folgten die 5 Quarzplatten, von denen jede ganz genau so aufgestellt war, daß das Licht in der Richtung der Achse ging. Hinter den Quarzplatten befand sich ein Analysator, ein geradsichtiges Prisma und dann ein

1) H. A. Lorentz, l. c.

kleines Operngläs, das auf den Halbschattenapparat eingestellt war. Zur Beobachtung gelangte nur das gelbe Licht des Heliumspektrums. Sämtliche Apparate standen auf einem starken, leicht drehbaren Brett. Die Beobachtungen wurden in der Mittagszeit in den Richtungen Ost-West und West-Ost ausgeführt; zur Kontrolle wurden auch zu anderen Tageszeiten Versuche angestellt. Es zeigte sich, daß die Differenzen der Ablösungen in den Richtungen Ost-West und West-Ost weniger als $^1/_{100000}$ der ganzen Drehung (5500°) betrugen, woraus man mit Sicherheit schließen kann, daß ein Einfluß der Erdbewegung auf die Rotationspolarisation wenigstens in Größen erster Ordnung in bezug auf $\frac{v}{c}$ nicht vorhanden ist.

c) Elektrodynamische Versuche mit positivem Ergebnis.

Im folgenden sollen diejenigen elektrodynamischen Versuche, die der Hertzschen Theorie widersprechen, in Behandlung gezogen werden.

1. Aus der ersten Hertzschen Grundgleichung für bewegte Körper folgt, daß bewegte Elektrizität (Konvektionsstrom) dasselbe magnetische Feld erzeugt, wie der äquivalente Leitungsstrom. Diese Forderung wurde durch die Versuche von Rowland[1]), Eichenwald u. a. experimentell geprüft und bestätigt.

Ferner muß nach Hertz ein bewegtes Dielektrikum im elektrischen Felde magnetische Kräfte erzeugen. Diese Kraft wurde von Röntgen [34] nachgewiesen (Röntgenstrom). Röntgen ließ Glasscheiben zwischen zwei ruhenden geladenen Metallplatten (Kondensator) rotieren und beobachtete die Ablenkung einer Magnetnadel.

Die Theorie von Hertz gibt aber die Größe des Röntgenstromes nicht richtig an. Läßt man nämlich den Kondensator zusammen mit dem festen Dielektrikum um eine zu den Platten senkrechte Achse rotieren, so müssen nach Hertz die an den Platten haftenden Ladungen und der bewegte Isolator entgegengesetzte Wirkungen hervorbringen, so daß keine magnetischen Kräfte entstehen können. A. Eichenwald [31] zeigte aber, daß die mit dem Dielektrikum rotierenden, geladenen Platten ein magnetisches Feld erregen, das nur von der Potentialdifferenz der Platten abhängt.

Die Theorie von Lorentz steht in Einklang mit dem von Eichenwald beobachteten Effekte. Die Erklärung des Eichenwaldschen

1) Näheres über die Versuche vgl. den ausführlichen Bericht: A. Eichenwald, Über die magnetischen Wirkungen elektrischer Konvektion. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 82, 1908.

Versuches ist bei **Lorentz** mit der Hypothese des **ruhenden Äthers eng verknüpft**, es ist daher von Interesse, zu sehen, wie sich der Versuch vom Standpunkt des Relativitätsprinzips deutet.

In der Relativitätstheorie haben die elektromagnetischen Grundgleichungen für bewegte Körper dieselbe Gestalt wie für ruhende Körper. Der Einfluß der Geschwindigkeit äußert sich nur in den Bedingungsgleichungen, welche die Beziehungen zwischen der elektrischen Erregung $\mathfrak{D}$, der magnetischen Erregung $\mathfrak{B}$ und der elektrischen Kraft $\mathfrak{E}$ bzw. magnetischen Kraft $\mathfrak{H}$ angeben, ferner in der Gleichung, die den Strom mit der Leitfähigkeit und elektrischen Kraft verbindet. Beim Versuche von **Eichenwald** hat man:

$$\mu = 1$$

$$\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} = 0$$

zu setzen. Setzt man den Wert für $\mathfrak{H}$ aus der für $\mathfrak{B}$ geltenden Bedingungsgleichung:

$$\mathfrak{B} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{E}] = \mu\left(\mathfrak{H} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{D}]\right) ([\ ] = \text{Vektorprodukt})$$

in die erste Grundgleichung ein und berücksichtigt nur die Glieder erster Ordnung in $\frac{v}{c}$, beachtet man ferner, daß keine Leitungsströme vorhanden sind, so erhält man:

$$\operatorname{curl} \mathfrak{B} = \frac{1}{c}(\varrho\,\mathfrak{v} + \operatorname{curl}[\mathfrak{P}\,\mathfrak{v}]),$$

wobei $\mathfrak{P} = \mathfrak{D} - \mathfrak{E}$ die elektrische Polarisation im bewegten Körper ist. Diese Gleichung stimmt genau überein mit der ersten **Lorentz**schen Grundgleichung, da man für nicht magnetisierbare Körper in der Theorie von **Lorentz** $\mathfrak{H} = \mathfrak{B}$ setzen darf. Die Dichte des Röntgenstroms ist ausgedrückt durch

$$\operatorname{curl}[\mathfrak{P}\,\mathfrak{v}],$$

was mit den Versuchen von **Eichenwald** in guter Übereinstimmung steht. Nach der **Hertz**schen Theorie ist der Röntgenstrom durch

$$\operatorname{curl}[\mathfrak{D}\,\mathfrak{v}]$$

bestimmt.

2. **Der Versuch von H. A. Wilson.** Es sei S ein im Querschnitt angedeuteter, prismatischer Streifen (s. Fig. 3) aus einem homogenen Isolator, der sich senkrecht zur Zeichnungsebene ins Unendliche erstreckt und sich vom Beobachter nach der Zeichenebene zu mit der konstanten Geschwindigkeit v zwischen den beiden Konden-

satorplatten A_1 und A_2 hindurchbewegt. Die Ausdehnung des Streifens S senkrecht zu den Platten sei unendlich klein relativ zu dessen Ausdehnung parallel den Platten und zu beiden Ausdehnungen der Platten A.

Der Zwischenraum zwischen S und A sei außerdem gegenüber der Dicke von S zu vernachlässigen. Das betrachtete Körpersystem sei auf ein relativ zu den Platten A ruhendes Koordinatensystem bezogen, dessen positive X-Richtung in die Bewegungsrichtung falle und dessen y- und z-Achsen parallel bzw. senkrecht zu den Platten A sind.

Wir denken uns eine geschlossene Fläche, die gerade den wirksamen Teil der Kondensatorplatten und des dazwischen liegenden

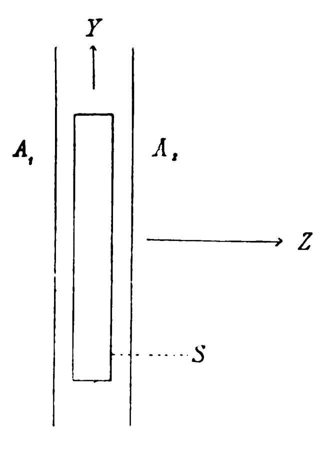


Fig. 3.

Streifenstücks einschließt. Da sich innerhalb dieser Fläche weder bewegte wahre Ladung noch Leitungsströme befinden, liefern die Grundgleichungen der Elektrodynamik für bewegte Körper die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \operatorname{curl} \mathfrak{H} &= 0 \\ \operatorname{curl} \mathfrak{E} &= 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Beschränkt man sich auf den Fall, daß die magnetische Kraft $\mathfrak{H}$ parallel der y-Achse, die elektrische Kraft $\mathfrak{E}$ parallel der z-Achse ist, so folgen aus den Bedingungsgleichungen für $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{D}$, $\mathfrak{B}$, die die Materialkonstanten enthalten, die Ausdrücke:

$$\mathfrak{D}_z + \frac{v}{c}\,\mathfrak{H}_y = \varepsilon\left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}\,\mathfrak{B}_y\right),$$

$$\mathfrak{B}_y + \frac{v}{c}\,\mathfrak{E}_z = \mu\left(\mathfrak{H}_y + \frac{v}{c}\,\mathfrak{D}_z\right).$$

Diese Gleichungen lassen sich auch in folgender Form schreiben:

$$\begin{aligned} \left(1-\varepsilon\mu\frac{v^2}{c^2}\right)\mathfrak{B}_y &= \frac{v}{c}(\varepsilon\mu-1)\,\mathfrak{E}_z + \mu\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\mathfrak{H}_y, \\ \left(1-\varepsilon\mu\frac{v^2}{c^2}\right)\mathfrak{D}_z &= \varepsilon\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon\mu-1)\,\mathfrak{H}_y\,. \end{aligned} \tag{2}$$

Beschränkt man sich nur auf Größen erster Ordnung in $\frac{v}{c}$, so hat man

$$\begin{aligned} \mathfrak{B}_y &= \frac{v}{c}(\varepsilon\mu-1)\,\mathfrak{E}_z + \mu\,\mathfrak{H}_y \\ \mathfrak{D}_z &= \varepsilon\,\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon\mu-1)\,\mathfrak{H}_y\,. \end{aligned} \tag{3}$$

Die letzte Formel wurde von H. A. Wilson [33] (Wilsoneffekt) experimentell geprüft. Wilson ließ einen dielektrischen hohlen Zylinder, dessen Begrenzungsflächen metallisch belegt waren, in einem magnetischen Felde rotieren. Infolge der Rotation erhalten die Zylinderbelegungen pro Flächeneinheit eine Ladung von der Größe $\mathfrak{D}_z$, die mit einem Elektrometer gemessen wurde. Da man es bei dem Versuche mit einem Körper zu tun hatte, dessen magnetische Permeabilität nicht merklich von 1 verschieden war, so lautet die Gleichung für $\mathfrak{D}_z$:

$$\mathfrak{D}_z = \varepsilon\,\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon-1)\,\mathfrak{H}_y\,.$$

Die Versuche von H. A. Wilson bestätigten die Gültigkeit dieser Beziehung.

Die Lorentzsche Theorie führt auf den Ausdruck:

$$\mathfrak{D}_z = \varepsilon\,\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}(\varepsilon-1)\,\mu\,\mathfrak{H}_y. \tag{4}$$

Man sieht, daß sich die zweite Gleichung in (3) und (4) für magnetisierbare Körper in Gliedern erster Ordnung in $\frac{v}{c}$ unterscheiden. Verwendet man einen dielektrischen Körper von beträchtlicher Permeabilität, so kann man durch eine Wiederholung des Wilsonschen Versuches eine Entscheidung zwischen den Theorien von Lorentz und Einstein treffen.

d) Elektrodynamische Versuche mit negativem Ergebnis.

1. Der Versuch von Röntgen. Über der oberen Platte eines geladenen, horizontal aufgestellten Kondensators befindet sich eine Magnetnadel. Besitzt die Erde eine Geschwindigkeit relativ zum Träger der elektromagnetischen Erscheinungen, so kann man erwarten, daß beim Kommutieren der Ladung eine Ablenkung der Magnetnadel eintreten wird,

falls die Beobachtungen zu einer Zeit ausgeführt werden, in der die Erdbewegung parallel mit den Kondensatorplatten und der Magnetnadel verläuft. Röntgen konnte aber niemals auch nur die geringste Ablenkung der Nadel beobachten, obwohl er zu sehr verschiedenen Jahres- und Tageszeiten und bei verschiedenen Stellungen der Nadel zum Meridian die Versuche ausführte.

2. Der Versuch von Des Coudres. Um die Frage nach der Beweglichkeit des Äthers zu lösen, hat Des Coudres [35] einen interessanten Versuch, dem folgende Idee zugrunde liegt, ausgeführt. Es befinde sich genau in der Mitte zwischen zwei ganz gleichen Induktionsrollen B und C, aber von entgegengesetzter Wickelung, eine Spirale A. Durch B und C möge ein primärer Strom gehen; die Rolle A soll mit dem Galvanometer zu einem Stromkreise geschlossen sein. Ruht das ganze System, so werden sich die durch Umkehrung des in B und C fließenden, primären Stromes in A erregten elektromotorischen Kräfte in ihrer Wirkung auf die Galvanometernadel aufheben. Denken wir uns nun diese Rollen infolge der Erdbewegung relativ zum Äther mit der Geschwindigkeit v in der Richtung von B nach C verschoben. Die Wirkung wird dieselbe sein, als ob die Rolle B um $\frac{v}{c}$ des wahren Abstandes näher an die Mittelrolle gerückt wäre und C sich um ebensoviel entfernt hätte. Dreht man das ganze System um 180^0, so daß die Bewegung in der Richtung von C nach B erfolgt (entgegengesetzt der Erdbewegung), so werden die von C induzierten elektromotorischen Kräfte größer als die von B sein.

Die von Des Coudres in sehr exakter Weise ausgeführten Messungen zeigen aber, daß die Erdbewegung keinen merklichen Einfluß auf die Stärke der Induktionsströme ausübt.

3. Der Versuch von J. Koenigsberger. Bei der Koenigsbergerschen [36] Versuchsanordnung befinden sich die Platten eines Kondensators im Felde eines starken Elektromagneten. Existiert ein absolut ruhender Äther, so werden der Kondensator und der Magnet infolge der Erdbewegung eine Geschwindigkeit relativ zum Äther haben. Man hat daher „den Fall eines bewegten Magneten und ruhenden Dielektrikums“ (Äther) und man kann erwarten, daß die Platten, wenn sie leitend miteinander verbunden sind, infolge der Erdrotation Ladungen erhalten. Das Resultat des Versuches war negativ.

4. Der Versuch von Trouton. Es möge ein geladener Kondensator so aufgestellt sein, daß seine Platten der Erdbewegung parallel sind. Dann muß bei der Annahme eines absolut ruhenden

Äthers infolge der Erdbewegung eine elektromagnetische Bewegungsgröße $\mathfrak{G}$ vorhanden sein, und zwar von dem Betrage:

$$\mathfrak{G} = \frac{2\,U}{c^2}\,v,$$

wobei U die elektrische Energie (des Kondensators) und v die Erdgeschwindigkeit bedeuten. Die Bewegungsgröße $\mathfrak{G}$ entsteht im Augenblick, in welchem man dem Kondensator die Ladung zuführt und verschwindet bei der Entladung. Aus der physikalischen Bedeutung von $\mathfrak{G}$ folgt, daß der Kondensator im ersten Falle einen Stoß $-\mathfrak{G}$ und im zweiten Fall einen Stoß $+\mathfrak{G}$ erleiden wird.

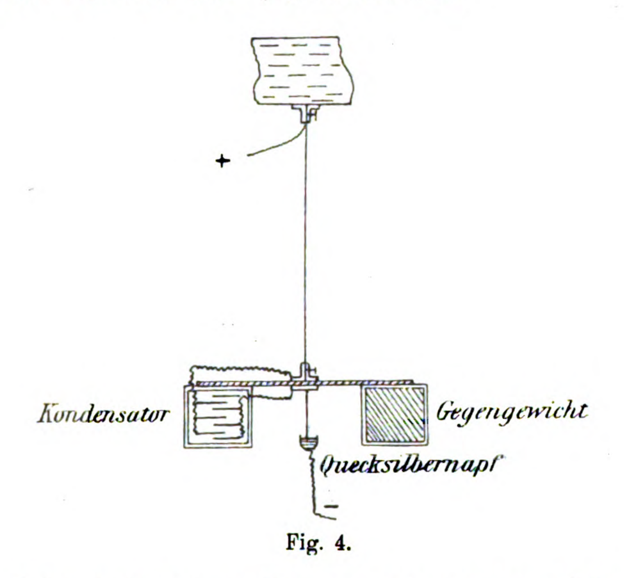


Fig. 4.

Auf eine Anregung von Fitzgerald hat Trouton [86] versucht, den erwähnten Effekt experimentell nachzuweisen. Die Versuchsanordnung ist aus vorstehender Fig. 4 zu ersehen.

An einer feinen Torsionswage war ein Kondensator mit horizontalen Platten aufgehängt; sein Gewicht wurde auf der anderen Seite des Balkens durch ein Gegengewicht äquilibriert. Der Kondensator, dessen Dielektrikum paraffiniertes Papier war, hatte eine Kapazität von 8 M.-F.; die angelegte Spannung wurde von einer Gleichstromdynamomaschine geliefert und betrug 1200 Volt. Die elektrische Ladung wurde durch den Aufhängungsdraht zugeführt, durch einen Stift, der die Verlängerung der Drahtachse bildete und in einem Quecksilbernapf eintauchte. Die Ladung und Entladung wurde durch

ein Uhrwerk besorgt, und zwar genau in demselben Takt, auf welchen die Torsionsschwingungen abgestimmt waren. Die Energie U läßt sich leicht berechnen, es ist nämlich, falls man μ (magnetische Permeabilität) gleich 1 setzt:

$$U = \frac{1}{2} \varepsilon K V^2 v^2.$$

ε bedeutet die Dielektrizitätskonstante des Kondensators, K die Kapazität, V die angelegte Spannung. Da die Erdgeschwindigkeit v gleich 10^6 cm/sec ist, so hätte sich ein Stoß von etwa 1 Erg ergeben müssen.

Die Empfindlichkeit der Methode wurde besonders bestimmt, und es zeigte sich, daß noch Stoßkräfte, die einer Energieänderung von 0,004 Erg entsprachen, deutlich wahrgenommen werden mußten.

Die Versuche wurden mittags zwischen 11^h und 1^h angestellt. Das Resultat war aber negativ.

Zu den in diesem Kapitel mitgeteilten Versuchen sei noch folgende Bemerkung gestattet. In der Theorie von Lorentz ist die Auffassung der Erscheinungen eine wesentlich andere wie bei Einstein. An der Spitze der Lorentzschen Theorie steht die Hypothese des absolut ruhenden Äthers, der alle Materie durchdringen, aber sich nicht mit ihr mitbewegen soll. Der Verlauf der optischen Vorgänge in einem translatorisch bewegten Körper ist ein ganz anderer wie in einem ruhenden Körper. Die vom Experimentator im bewegten Körper beobachteten Änderungen sind objektiver Natur; sie kommen daher, daß nur der an der Materie haftende Bruchteil der elektrischen Erregung durch die Bewegung beeinflußt wird. Denken wir uns den Fall, daß Beobachter und Lichtquelle eine gemeinsame Geschwindigkeit haben. Nach der Theorie von Lorentz kann man erwarten, daß der Beobachter, obwohl er relativ zur Lichtquelle ruht doch mit seinen Apparaten die Bewegung konstatieren kann.

In der Theorie von Einstein ist der Fall „Beobachter, Lichtquelle und Apparate haben gemeinsame Translationsgeschwindigkeit" identisch mit dem der absoluten Ruhe. Eine gemeinsame Bewegung von Beobachter und Lichtquelle kann niemals mit unseren Meßapparaten und zwar auch nicht in Größen höherer Ordnung in bezug auf $\frac{v}{c}$ festgestellt werden, obwohl eine konstante, vom Bewegungszustande unabhängige Lichtgeschwindigkeit im Vakuum vorhanden ist. Denken wir uns zwei Systeme, K und K', die sich relativ zueinander mit der konstanten

Geschwindigkeit v bewegen. In jedem System für sich allein werden die Erscheinungen als vollkommen gleich verlaufend gefunden werden. Eine Änderung der Naturgesetze wird erst dann wahrgenommen, wenn die beiden Systeme miteinander in Beziehung gesetzt werden.

Kapitel II.

Versuche, die sich auf Größen zweiter Ordnung in $\frac{v}{c}$ beziehen.

a) Optische Versuche mit negativem Ergebnis.

1. Der Interferenzversuch von Michelson. Um zu entscheiden, ob der Äther relativ zur Erde ruht, hat Michelson [37], [43] einen Interferenzversuch ausgeführt, dem folgender Gedanke zugrunde

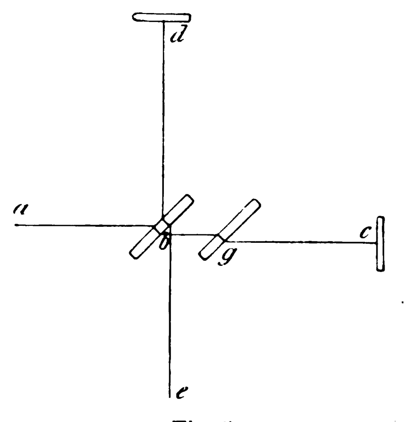


Fig. 5.

liegt: Von der Lichtquelle a gehen (s. Fig. 5) Strahlen aus und fallen auf die planparallele Glasplatte b. Ein Teil der Strahlen durchsetzt die Platte und geht weiter, bis er vom Spiegel c in seiner eigenen Richtung reflektiert wird. Der andere Teil der Strahlen wird an b reflektiert und gelangt zum Spiegel d, von dem er in seiner eigenen Richtung zurückgeworfen wird. Er durchsetzt die Glasplatte b und kann mit dem von c kommenden, an b reflektierten Strahl zur Interferenz gelangen. Sind nun die Entfernungen bd und $bc = l$, so ist die Zeit, die beide Strahlen brauchen, um wieder nach b zu gelangen:

$$t = \frac{2l}{c}.$$

Es möge nun das ganze System sich in der Richtung bd mit der kon-

stanten Geschwindigkeit v bewegen. Dann ist die Zeit, die der in die Richtung der Bewegung fallende Strahl braucht, um nach b zu gelangen, nicht mehr gleich $\frac{2l}{c}$, sondern

$$t_1 = \frac{l}{c+v} + \frac{l}{c-v} = \frac{2lv}{c^2 - v^2} = \frac{2l}{c\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}$$

Betrachten wir nun den anderen Strahl von der Richtung bc. Von c wird der Strahl nicht mehr senkrecht zur Bewegungsrichtung nach b reflektiert, sondern unter geneigtem Winkel, weil b während der vom Strahl bis zur Rückkehr gebrauchten Zeit sich fortbewegt hat (s. Fig. 6).

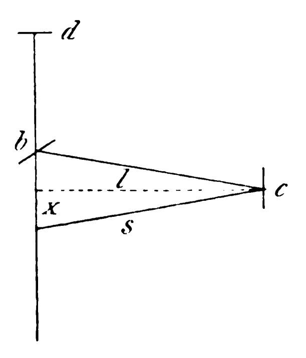


Fig. 6.

Da $s^2 = l^2 + x^2 = l^2 + \frac{v^2}{c^2} s^2$ ist, so wird:

$$s = \frac{l}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Die Zeit, die der Strahl braucht, um von der Platte b zum Spiegel c und wieder zurück zu gelangen, ist:

$$t_2 = \frac{2l}{c\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Der Zweck des Michelsonschen Versuches war die Entdeckung der Zeitdifferenz:

$$t_1 - t_2 = \frac{l}{c} \cdot \frac{v^2}{c^2}. \tag{1}$$

Die letzte Gleichung folgt aus den Ausdrücken für t_1 und t_2, falls wir nur Glieder zweiter Ordnung in $\frac{v}{c}$ berücksichtigen.

Der ganze **Michelson**sche Apparat befand sich auf einer quadratischen Steinplatte von 1,5 m Seitenlänge und etwa $^1/_3$ m Dicke. Die Platte schwamm auf Quecksilber. Das ganze System konnte leicht gedreht werden, und zwar so, daß einmal die Richtung bc, das andere Mal die Richtung bd mit der Erdbewegungsrichtung zusammenfiel. Bei der Drehung des Apparates von der einen Lage in die andere müßte nach der **Lorentz-Abraham**schen Theorie eine Verschiebung der Interferenzstreifen eintreten.

Kehren wir nämlich zur Gleichung (1) zurück. Wenn die Zeitdifferenz $t_1 - t_2$ gleich einer ganzen Periode T des Lichtes wäre, so müßten die Interferenzstreifen um eine ganze Breite verschoben sein gegenüber ihrer Lage, auf der absolut ruhenden Erde. Drücken wir die Verschiebung δ der Interferenzfransen in Bruchteilen von Streifenbreiten aus, so folgt:

$$\delta = \frac{t_1 - t_2}{T} = \frac{l}{cT} \cdot \frac{v^2}{c^2}.$$

Die Verschiebung der Interferenzfransen, die eintritt, wenn einmal bc in Richtung der Erdbewegung liegt, das andere Mal aber bd in diese Richtung fällt, müßte das Doppelte von δ betragen. Bei seinen ersten Messungen konnte **Michelson** keine Verschiebung der Interferenzstreifen beobachten. Da indessen bei dem Versuch die Empfindlichkeit der Methode noch nicht genügend war, so wurden die Beobachtungen von **Michelson** und **Morley** [39] mit einer verfeinerten Anordnung wiederholt. Damit der Weg l möglichst groß werde, wurden je vier zur Strahlenrichtung senkrecht stehende Spiegel benutzt, wodurch das Licht mehrfach hin und her reflektiert wurde. Dadurch wurde natürlich dasselbe Resultat erzielt, als ob die Wege bc und bd des Interferentialrefraktors viel länger gewesen wären. Jedes Lichtbündel hatte auf diese Weise einen Weg von 22 m zu durchlaufen ($l = 11$ m).

Bei den Versuchen hätte man bei der Drehung des Apparats nach der Formel (1) für das gelbe Na-Licht eine Verschiebung von:

$$2\delta = \frac{2l}{cT} \cdot \frac{v^2}{c^2} = \frac{10^{-8} \cdot 22{,}10^2}{5{,}9 \cdot 10^{-5}} = 0{,}37$$

erhalten müssen. Es ergaben sich aber Verschiebungen von höchstens 0,02 des Streifenabstandes, die wohl von Beobachtungsfehlern herrühren.

Das negative Resultat des **Michelson**schen Versuches stand in Widerspruch mit der Hypothese des absolut ruhenden Äthers; man

konnte in Anbetracht eines so exakt durchgeführten Versuches auf den Gedanken kommen, daß der Äther doch an der Erdbewegung teilnehme. Bei dem damaligen Stand der Elektrodynamik bereiteten aber die Aberration des Lichtes und der Fresnelsche Versuch der Hypothese eines mitbewegten Äthers unüberwindliche Schwierigkeiten. H. A. Lorentz [42] und unabhängig von ihm Fitzgerald [38] machten daher die Annahme, daß alle Körper bei der absoluten Bewegung durch den Äther in Richtung ihrer Bewegung eine Kontraktion im Verhältnis $1:\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ erleiden. Dadurch war das negative Ergebnis des Michelsonschen Interferenzversuches erklärt.

In der Tat, wenn die in Richtung der Erdbewegung liegende Strecke l um $l\frac{v^2}{2c^2}$[1]) kürzer ist als die andere, so wird die in Formel (1) berechnete Zeitdifferenz t_1-t_2 gerade Null werden, d. h. dann würde sich, dem Versuch entsprechend, keine Verschiebung der Interferenzstreifen ergeben.

Die Lorentz-Fitzgeraldsche Hypothese regte gleich zu Versuchen an, von denen weiter unten berichtet wird. Um die negativen Resultate der ausgeführten Experimente zu erklären, mußte Lorentz noch weitere Hypothesen einführen, nach denen auch die zwischen den Molekülen und Elektronen wirkenden Kräfte eine ähnliche Kontraktion erleiden sollen.

Vom Standpunkt der Relativtheorie ist nie die Möglichkeit vorhanden, eine absolute Bewegung festzustellen; der Versuch von Michelson kann kein positives Resultat liefern und zwar auch nicht für einen beliebig bewegten Körper. Denn stellt man das Relativitätsprinzip und das Prinzip der konstanten Lichtgeschwindigkeit mit dem modifizierten Raum- und Zeitbegriff an die Spitze der Physik, so folgt als eine rein mathematische Tatsache, daß die Maxwellschen Gleichungen für den leeren Raum in bezug auf eine Lorentz-Einstein-Transformation invariant sind, d. h. daß die Maxwellschen Gleichungen ihre Form behalten, wenn man sie auf ein mit konstanter Geschwindigkeit v bewegtes System transformiert. Die Gesetze der Brechung, Reflexion und auch die Interferenzerscheinungen erleiden überhaupt durch die

1) Es werden nur Glieder zweiter Ordnung, die allein bei den Versuchen in Betracht kommen, berücksichtigt.

Bewegung keine Modifikation, und zwar auch nicht in Größen zweiter Ordnung in bezug auf $\frac{v}{c}$.

Es ist aber nicht einmal nötig, die Maxwellschen Gleichungen heranzuziehen. Die Kinematik der Relativtheorie liefert Transformationsgleichungen für die Raum- und Zeitgrößen, die beim Übergang von einem ruhenden zu einem bewegten System anzuwenden sind, und zwar lauten die Beziehungen für die Raumgrößen zur Zeit $t = 0$:

$$x = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} x'$$

$$y = y'$$

$$z = z'.$$

Fällt l (s. Fig. 5) in die Richtung der Erdbewegung, so ist in der Gleichung für t_1 statt l der aus den Transformationsgleichungen folgende Wert

$$\frac{l}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

zu setzen und die Differenz $t_1 - t_2$ wird Null, so daß keine Verschiebung der Interferenzstreifen eintreten kann.

Die Transformationsgleichungen für die Raumkoordinaten enthalten in sich als Folgerung des Relativitätsprinzips und des Prinzips der konstanten Lichtgeschwindigkeit die Lorentzsche Kontraktionshypothese. Die Kontraktion der Körper bildet aber keine neue Annahme, sondern ergibt sich als notwendige Folge des modifizierten Raum- und Zeitbegriffes.

Von Interesse ist die Frage, welches Resultat beim Michelsonschen Versuch zu erwarten ist, wenn die Strahlen nicht durch die Luft, sondern durch ein beliebiges ponderables Medium gehen. Betrachtet man die Gleichungen für t_1 und t_2, so scheint nach der Lorentzschen Theorie, die zunächst nur eine Kontraktion der Körper annimmt und an der Hypothese des ruhenden Äthers festhält, die Möglichkeit vorhanden zu sein, ein positives Resultat (Verschiebung der Interferenzstreifen) zu erhalten. (Es muß nämlich berücksichtigt werden, daß man dann statt $l = ct$ den Ausdruck $l = \frac{c}{n} t$ hat).

Nach der Relativitätstheorie kann selbstverständlich das Medium, in dem sich die Strahlen fortpflanzen, an dem Resultat des Michel-

sonschen Versuches nichts ändern. Eine ganz analoge Betrachtung, wie sie bei der Ableitung des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten vom Ref. angewandt wurde, zeigt, daß die Gleichungen t_1 und t_2 für einen beliebig bewegten Körper und in einem beliebigen Medium auch die Form haben:

$$t_2 = \frac{2l}{c\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}.$$

In der Relativitätselektrodynamik wird die Theorie des Michelsonschen Versuches und die des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten eng miteinander verknüpft. Beide Tatsachen folgen aus rein kinematischen Betrachtungen (Beziehungen zwischen Uhr und Maßstäben). Man kann sagen: die Leistungsfähigkeit der Einsteinschen Optik zeigt sich eben darin, daß sie mit den beiden genannten Experimenten in Einklang steht.

Im Jahre 1905 haben Morley und Miller [46], [47] den Michelsonschen Versuch noch einmal ausgeführt, wobei die Genauigkeit der Methode doppelt so groß war wie beim Experiment vom Jahre 1887. Das Ergebnis war eine Verschiebung der Interferenzfransen, die im Mittel einer Veränderung des Gangunterschiedes um 0,0076 Wellenlängen entspricht. Nach der Hypothese des absolut ruhenden Äthers müßte ein Gangunterschied von 1,5 Wellenlängen eintreten.

Um zu sehen, ob die von Lorentz angenommene Kontraktion der Körper infolge ihrer Bewegung durch den Äther nicht vom Material abhängig ist, haben Morley und Miller [47] bei der Wiederholung des Michelsonschen Versuches den Interferentialrefraktor nicht auf Sandstein, sondern auf Holz montiert. Das Resultat war negativ.

Nach dem Relativitätsprinzip ist es selbstverständlich, daß das Material, auf dem die Apparate sich befinden, auf das Ergebnis keinen Einfluß hat.

Sutherland [40] erklärte das negative Ergebnis Michelsons durch eine nicht genügend genaue Justierung des Apparates. Der Einwand von Sutherland ist aber, wie es Lodge [41] und Lorentz gezeigt haben, nicht stichhaltig.

In letzter Zeit haben Lüroth [48] und Kohl [49] Bedenken gegen die Eindeutigkeit der Michelsonschen Resultate geäußert. Die von den Herren erhobenen Einwände erwiesen sich aber nicht als stichhaltig. (vgl. das Referat von Debye über die Arbeit von Lüroth, Beibl. zu d. Ann. d. Phys. **33**, 1909 und M. Laue, Ann. d. Phys. **33**, 156, 1910).

2. Die Versuche von Rayleigh und Brace über die Doppelbrechung, die infolge der Erdbewegung erzeugt werden soll.

Nachdem Lorentz die Hypothese aufgestellt hatte, daß alle Körper in Richtung der Erdbewegung eine Verkürzung ihrer Dimensionen erleiden, lag die Frage nahe, ob diese Deformation nicht von einer Doppelbrechung, die von der Ordnung $\frac{v^2}{c^2}$ [1]) sein müßte, begleitet ist. Um die Frage nach der Existenz einer Doppelbrechung infolge der Erdbewegung experimentell zu entscheiden, hat Lord Rayleigh [59] folgenden Versuch ausgeführt:

Eine 76 cm lange Röhre, mit Schwefelkohlenstoff oder Wasser gefüllt, wurde auf einem Brett zwischen gekreuzten Nicols montiert. Das Brett war leicht drehbar, so daß die ganze Anordnung leicht in verschiedene Lagen in bezug auf die Erdbewegung gebracht werden konnte. Als Lichtquelle diente Kalklicht im Knallgasgebläse. Trotz der sorgfältigsten Messungen bei verschiedenen Lagen in bezug auf die Erdbewegung, konnte keine Doppelbrechung gefunden werden.

Durch besondere Versuche hat Rayleigh die Empfindlichkeit seiner Methode ermittelt. Es zeigte sich, daß ein Gangunterschied von $^1/_{6000}$ einer halben Wellenlänge noch beobachtet werden könnte; rechnet man in Bruchteilen der ganzen in der Schwefelkohlenschicht bewirkten Verzögerung, so müßte noch eine Verzögerung von der Ordnung $1{,}2 \cdot 10^{-10}$ wahrgenommen werden. Wäre die Doppelbrechung vorhanden, so ist anzunehmen, daß sie von der Ordnung $\frac{v^2}{c^2}$ [1]) wäre. Man kann daher mit Sicherheit schließen, daß der gesuchte Effekt nicht vorhanden ist.

Die Versuche wurden zuerst deshalb mit Flüssigkeiten angestellt, weil diese sich besser als feste Körper in dicken Schichten homogen erhalten lassen.

Rayleigh stellte auch Versuche mit festen Körpern an und zwar mit übereinander geschichteten Glasplatten. Die Empfindlichkeit der Messung war viel kleiner, als bei den Flüssigkeiten, aber doch noch größer als die zu erwartende Wirkung der Erdbewegung. Aber auch die Versuche mit festen Körpern haben ein negatives Resultat gegeben.

Das Rayleighsche Experiment wurde von D. B. Brace [60] mit einer Anordnung von viel höherer Empfindlichkeit wiederholt. Bei dem Versuche von Brace legt der Lichtstrahl einen Weg von rund 29 m zurück.

---

1) Das heißt von der Größenordnung 10^{-8}.

Ein mit Wasser gefüllter Trog von 4,13 m Länge, 15 cm Weite und 27 cm Tiefe war auf einem um die Vertikalachse leicht drehbaren Brett montiert. Zur Beleuchtung diente Sonnenlicht, das mit Hilfe von Reflexionsprismen in Richtung der vertikalen Drehachse in das Wasser geleitet und hier in die Längsrichtung des Troges hinein reflektiert wurde. Nach siebenmaliger Reflexion an den Enden des Glastroges wurde das Licht neben dem einfallenden Licht wieder nach oben geworfen. Die Strahlen mußten auf diese Weise einen Weg von 28,5 m zurücklegen; am Ende des Lichtweges befanden sich ein polarisierendes und analysierendes Prisma. Vor dem letzteren war eine sehr empfindliche, besonders zu dem Zweck konstruierte Vorrichtung aufgestellt, welche sehr schwache Doppelbrechung zu messen gestattete. Die Empfindlichkeit wurde mit Hilfe künstlicher Doppelbrechung festgestellt und war so groß, daß man noch eine Verzögerung des ganzen Lichtweges im Wasser von der Ordnung $7 \cdot 10^{-13}$ hätte bemerken können. Trotz der großen Empfindlichkeit konnte keinerlei Änderung in der Einstellung wahrgenommen werden, wenn der Trog sich einmal im Meridian, das andere Mal senkrecht dazu befand.

Ebenso haben die Versuche mit Glas ein negatives Resultat gegeben. Der Lichtweg im Glase betrug 44 cm; die kleinste noch bemerkbare Gangdifferenz hatte $4{,}5 \cdot 10^{-11}$ des ganzen Weges im Glas betragen.

Nach dem Relativitätsprinzip kann die Bewegung der Erde überhaupt nie einen Einfluß, auch nicht in Größen höherer Ordnung, in $\frac{v}{c}$ auf Versuche mit terrestrischen Lichtquellen ausüben, denn der Fall unterscheidet sich nicht von dem der absoluten Ruhe. Die elektrodynamischen Grundgleichungen sind übrigens auch für beliebig rasch bewegte Körper invariant, d. h. daß die Maxwellschen Gleichungen für bewegte Körper (auch in Größen höherer Ordnung in bezug auf $\frac{v}{c}$) dieselbe Form haben, wie für ruhende Körper. Durch die Translation wird daher überhaupt nichts geändert an den Gesetzen, nach welchen die Lichtstrahlen gespiegelt und gebrochen werden.

b) Optische Versuche mit positivem Ergebnis.

Im folgenden Abschnitt sollen, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, die wichtigsten von der Einsteinschen Theorie

geforderten Tatsachen mitgeteilt werden, deren experimentelle Bestätigung zwischen den Theorien Einstein-Abraham entscheiden würde. Vor allem ist hier vom Dopplereffekt zu berichten.

Bekanntlich hat Hr. Stark [10] gezeigt, daß Licht, welches von einer Kanalstrahlenröhre kommt, auf der photographischen Platte ein verschobenes Linienspektrum gibt. Stark hat ferner nachgewiesen, daß diese Verschiebung der Bewegung der emittierenden Lichtträger zuzuschreiben ist (Dopplereffekt).

Nun weicht in der Relativitätsoptik die Formel für das Dopplersche Prinzip von der in anderen Theorien abgeleiteten ab. Es sei ν' die Frequenz einer „ruhenden“ Lichtquelle. Ist ein Beobachter relativ zu der Lichtquelle mit der Geschwindigkeit v derart bewegt, daß die Verbindungslinie „Lichtquelle—Beobachter“ mit der Geschwindigkeit v des Beobachters den Winkel φ bildet, so ist die vom bewegten Beobachter wahrgenommene Frequenz ν durch die Gleichung gegeben:

$$\nu = \nu' \frac{1 - \cos\varphi \frac{v}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Ist $\varphi = 90^0$, d. h. bewegt sich der Beobachter senkrecht zu der emittierenden Lichtquelle, so hat man:

$$\nu = \frac{\nu'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

oder in erster Annäherung:

$$\nu = \nu'\left(1 + \frac{1}{2}\frac{v^2}{c^2}\right).$$

Beobachtet man das von einer Kanalstrahlenröhre kommende Licht in der Richtung senkrecht zur Bewegung der emittierenden Teilchen (d. h. zur Richtung Kathode-Anode), so ist nach dem Relativitätsprinzip der in der letzten Gleichung angegebene Effekt zu erwarten [63].

Analoge Effekte müssen sich ferner zeigen bei der experimentellen Untersuchung der anomalen Dispersion, der magnetischen Drehung der Polarisationsebene und des Zeemanphänomens in leuchtenden Gasen einer Geißlerröhre (vgl. J. Laub, Ann. d. Phys. **29**, 109—110, 1909).

In der letzten Zeit ist es W. Wien gelungen, Kanalstrahlen (analog wie die Lenard-Strahlen) getrennt vom Entladungsraum zu erhalten. Die Wienschen Kanalstrahlen sind für die erwähnten Zwecke besonders

günstig, weil man dann die optischen Beobachtungen unter definierten und reinen Versuchsbedingungen machen kann (vgl. auch die Arbeit von J. Koenigsberger und Jos. Kutschewski: Beobachtungen über Lichtemission und Kanalstrahlen. Sitzb. d. Heid. Akad. d. W. 1910).

c) Elektrodynamische Versuche mit positivem Ergebnis.

Aus den Beobachtungen vieler Forscher scheint mit Sicherheit zu folgen, daß die bewegten Elektronen träge Masse besitzen, die eine Funktion der Geschwindigkeit ist. Sowohl die Abrahamsche wie die Theorie von Einstein-Lorentz führt zu einer Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit; jedoch hat die Geschwindigkeitsfunktion in beiden Theorien verschiedene Gestalt. Diese Tatsache hängt mit den Grundlagen des Relativitätsprinzips zusammen; es ist daher von fundamentaler Bedeutung, die Geschwindigkeitsfunktion experimentell zu bestimmen, um zu sehen, welche Formel den Tatsachen entspricht.

Bevor wir zur Besprechung der Versuche übergehen, sei es gestattet, die Bewegungsgleichungen des Elektrons anzugeben.

Es mögen im folgenden die Vektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die elektrische bzw. die magnetische Feldstärke bedeuten; es sei ferner e die Ladung, m eine Konstante (Masse) und c die Lichtgeschwindigkeit. Setzt man noch zur Abkürzung:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

so kann man nach der Relativitätstheorie die Bewegungsgleichungen eines Elektrons, das sich in der Richtung der positiven x-Achse mit der Geschwindigkeit v bewegt, in folgender Gestalt schreiben:

$$\left.\begin{aligned} m\beta^3 \frac{d^2x}{dt^2} &= e\mathfrak{E}_x = K_x, \\ m\beta \frac{d^2y}{dt^2} &= e\left(\mathfrak{E}_y - \frac{v}{c}\mathfrak{H}_z\right) = K_y, \\ m\beta \frac{d^2z}{dt^2} &= e\left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}\mathfrak{H}_y\right) = K_z. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Das Produkt

$$m\beta^3 = m_l$$

nennt man die longitudinale Masse des Elektrons, während

$$m\beta = m_t$$

als die transversale Masse bezeichnet wird.

Die Gleichungen (1) lassen sich auf die Form:

$$\frac{d}{dt}\left\{\frac{m\dot{x}}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right\}=K_x,$$

$$\frac{d}{dt}\left\{\frac{m\dot{y}}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right\}=K_y,$$

$$\frac{d}{dt}\left\{\frac{m\dot{z}}{\sqrt{1-\frac{q^2}{c^2}}}\right\}=K_z$$

bringen, wobei q durch

$$q=\sqrt{\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2}$$

definiert ist.

Hingegen liefert die **Abrahamsche** Theorie, die bekanntlich an dem starren, kugelförmigen Elektron festhält, und die wir im folgenden auch als „Kugeltheorie" bezeichnen[1]), nachstehende Beziehungen für die longitudinale bzw. transversale Masse:

$$m_l=m\cdot\frac{3}{4}\varphi\left(\frac{v}{c}\right),$$

$$m_t=m\cdot\frac{3}{4}\psi\left(\frac{v}{c}\right).$$

Dabei ist:

$$\varphi\left(\frac{v}{c}\right)=\frac{\frac{1}{v^2}}{c^2}\left\{-\frac{1}{\frac{v}{c}}\ln\left(\frac{1+\frac{v}{c}}{1-\frac{v}{c}}\right)+\frac{2}{1-\frac{v^2}{c^2}}\right\},$$

$$\psi\left(\frac{v}{c}\right)=\frac{1}{\frac{v^2}{c^2}}\left\{\left(\frac{1+\frac{v^2}{c^2}}{2\frac{v}{c}}\right)\ln\left(\frac{1+\frac{v}{c}}{1-\frac{v}{c}}\right)-1\right\}.$$

An Stelle der letzten Formeln für die Massen kann man auch die Reihenentwicklung setzen:

$$m_l=m\left\{1+\frac{6}{5}\frac{v^2}{c^2}+\frac{9}{7}\frac{v^4}{c^2}+-\right\},$$

$$m_t=m\left\{1+\frac{6}{3\cdot5}\frac{v^2}{c^2}+\frac{9}{5\cdot7}\frac{v^4}{c^4}+-\right\}.$$

Für Geschwindigkeiten, die so klein sind gegen die Lichtgeschwindig-

---

1) nach **Planck**.

keit, daß $\frac{v^2}{c^2}$ gegen 1 vernachlässigt werden kann, haben in beiden Theorien die longitudinale und transversale Masse den gemeinsamen Wert m.

Wie man sieht, liefern die Kugel- und Relativtheorie verschiedene Werte für die Masse rasch bewegter Elektronen; die Werte unterscheiden sich aber erst in Größen zweiter Ordnung. Obwohl der Bruch $\frac{v^2}{c^2}$ sehr klein ist, scheint hier die Möglichkeit vorzuliegen, eine Entscheidung zwischen den beiden wettstreitenden Theorien zu treffen. Das war der Zweck, den Kaufmann in seiner Arbeit: „Über die Konstitution des Elektrons" verfolgte [1]).

1. Die Messungen von Kaufmann. Der von Kaufmann [67] benutzte Apparat bestand aus einem lichtdichten Messinggehäuse, das sich im Inneren eines evakuierten Glasgefäßes befand und durch eine Scheidewand aus Messing in zwei Kammern geteilt war. An der Bodenfläche der unteren Kammer befand sich in einer kleinen Vertiefung ein Körnchen Radiumbromid. Die vom Radiumbromid ausgehenden Strahlen durchliefen den Raum zwischen zwei Kondensatorplatten, traten durch ein Diaphragma von 0,2 mm Durchmesser und fielen dann auf eine photographische Platte. Der Abstand der Kondensatorplatten voneinander betrug 1,2 mm, ihre Potentialdifferenz 2500—3000 Volt. Die Strahlen wurden gleichzeitig durch das zwischen den Platten herrschende elektrische Feld und außerdem durch ein in gleicher Richtung verlaufendes Magnetfeld abgelenkt. Dadurch erhielt Kaufmann auf der photographischen Platte eine bestimmte Kurve, welche direkt die elektrische Ablenkung eines Strahles als Funktion der magnetischen Ablenkung darstellt. Die Ablenkungen auf der Platte wurden gemessen und mit den von den Theorien für die Ablenkung geforderten Beziehungen geprüft.

Kaufmann kam zu dem Resultate, daß die Relativitätstheorie mit seinen Messungen nicht vereinbar ist.

Hingegen lieferten die Theorien von Abraham und Bucherer Kurven, die sich ziemlich gut den beobachteten Kurven anschlossen.

Die Methode, nach der Herr Kaufmann die Berechnungen vornahm, wurde dadurch gestützt, daß Planck bei Benutzung einer anderen

1) Die Kaufmannschen Messungen wurden bereits in diesem Jahrbuch von A. Einstein (4, 412, 1907) besprochen; sie sollen aber der Vollständigkeit halber und mit Rücksicht auf die in den letzten 3 Jahren erschienenen Arbeiten kurz erwähnt werden.

Berechnungsmethode zu Resultaten gelangte, die mit denen von Kaufmann übereinstimmten. Beiden Berechnungsmethoden lagen vor allem die Annahmen zugrunde, daß

1. das elektrische Feld, welches die untersuchten β-Strahlen durchlaufen mußten, homogen ist;

2. der Wert für das Verhältnis zwischen Ladung und Masse $\left(\frac{e}{m}\right)$ des langsam [1]) bewegten Elektrons gleich $1{,}878 \times 10^7$ C.G.S. ist.

Nun wurde aber darauf hingewiesen, daß, falls das Vakuum bei den Kaufmannschen Messungen nicht genügend hoch war, die Luftreste durch die Radiumstrahlen ionisiert werden konnten, wodurch der lineare Verlauf des Potentials zwischen den Platten des Kondensators gestört wäre. Planck [69], [70] ließ daher die erste Annahme fallen (konstantes Feld) und verwandte eine andere Methode, mit Hilfe der er umgekehrt aus den Kaufmannschen Messungen das elektrische Feld berechnete, wobei er für $\frac{e}{m}$ den Wert von Bestelmeyer 1,7 einsetzte. Es zeigte sich, daß das Potentialgefälle nach beiden Theorien berechnet Schwankungen zeigte, daß aber bei der Kugeltheorie die Differenz der extremsten Werte des Potentialgradienten 5 Proz. seines Mittelwertes, bei der Relativtheorie nur 2 Proz. betrug. Das würde dann eher für die Relativitätstheorie sprechen.

Unter der Voraussetzung, daß nur die Radiumstrahlen als Ionisatoren in Betracht kommen, hat aber Kaufmann [71] nachgewiesen, daß zwar die Feldstärke an der Anodenseite des Kondensators ein Minimum hat, dieses aber bei einer mittleren Feldstärke von 67 elektrostatischen Einheiten von dem Werte der Feldstärke unmittelbar an der Kathode nur um höchstens 10^{-6} elektrostatische Einheiten abweichen konnte. Dagegen wendete Stark [72] ein, daß nicht nur die Radiumstrahlen als Ionisatoren in Betracht kommen, sondern auch die durch Ionenstoß erzeugten Träger. Ferner machte Stark darauf aufmerksam, daß auch die von den Kondensatorplatten reflektierten Radiumstrahlen wie auch die sekundären Strahlen großes Ionisierungsvermögen besitzen.

In einer Erwiderung an Stark erbrachte jedoch Kaufmann [73] den Nachweis, daß sowohl der Ionenstoß, wie auch die Sekundärstrahlen an der Größenordnung der durch die Radiumstrahlen allein zwischen den Platten hervorgebrachten Ionendichte nichts Wesentliches ändern konnten.

1) d. h. $\frac{v^2}{c^2}$ ist zu vernachlässigen gegen 1.

Auf der Naturforscherversammlung in Köln machte Bucherer den Einwand, daß die Spannungsmessungen Kaufmanns nicht richtig sein konnten, da Kaufmann den Widerstand des Kondensators nicht gemessen, sondern unendlich groß angenommen habe.

Was den Einwand Bucherers betrifft, zeigte aber Heil, daß er keinen wesentlichen Einfluß auf die Kaufmannschen Resultate haben konnte.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat nämlich Heil [74] die Kaufmannschen Messungen einer genauen mathematischen Analyse unterworfen. Er zeigte unter anderem, daß der Verlauf des elektrischen Feldes zwischen den Plattenrändern und der Ebene der Strahlungsquelle eine wesentliche Rolle bei der Ausrechnung des „elektrischen Feldintegrals" spiele. Und gerade in diesem Gebiete hatten die von den Radiumstrahlen erzeugten Träger unter der Triebkraft der elektrischen Feldstärke zu ihrer Vermehrung durch Stoß weit mehr Spielraum als zwischen den Kondensatorplatten. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, meint Heil, daß gerade in dem Gebiete zwischen den Plattenrändern und den Ebenen der Strahlungsquelle das elektrische Feld in einer für die Beurteilung der Theorien in Betracht kommenden Weise verzerrt worden ist. — Heil untersucht ferner auf Grund der Kaufmannschen Messungen, ob überhaupt für irgendeine der zu prüfenden Theorien ein physikalisch möglicher Wert für $\frac{e}{m}$ existiert, der längs der ganzen Kaufmannschen Kurve konstant ist.

Als Ergebnis der Analyse der Kaufmannschen Messungen gibt Heil an, daß der Kugeltheorie vor der Relativtheorie der Vorzug zu geben ist, falls

1. der wahre Wert für $\frac{e}{m} = 1{,}84 \cdot 10^7$ C.G.S. zu setzen ist,

2. die von Kaufmann ausgeführten Spannungsmessungen rund 4 Proz. fehlerhaft waren.

Es möge aber gleich hier bemerkt werden, daß sowohl aus den Messungen von Classen [85] wie auch aus den weiter unten zu besprechenden Versuchen zu folgen scheint, daß der Wert für $\frac{e}{m}$ sicher viel kleiner als $1{,}84 \cdot 10^7$ ist.

In Anbetracht der Sachlage war es daher von großer Wichtigkeit, daß auch andere Physiker Versuche angestellt haben, um eine Ent-

scheidung zwischen den wettstreitenden Theorien der Elektrodynamik zu treffen.

Kurz nach der Kaufmannschen Arbeit ist eine Untersuchung von A. Bestelmeyer erschienen, die zwar keine endgültige Entscheidung brachte, jedoch zu berechtigtem Zweifel an der Eindeutigkeit der Kaufmannschen Resultate Anlaß gab.

2. Die Versuche von A. Bestelmeyer. Den Gegenstand der Bestelmeyerschen Arbeit [75] bildeten die Kathodenstrahlen, die beim Auftreffen von Röntgenstrahlen auf feste Körper erzeugt werden. Fallen X-Strahlen auf eine Metallplatte, so werden neben den sekundären X-Strahlen auch negative Elektronen von großer Geschwindigkeit ausgelöst. Bestelmeyer bestimmte die spezifische Ladung $\left(\frac{e}{m}\right)$ und die Geschwindigkeit der durch X-Strahlen erzeugten Elektronen. Die Bestelmeyersche Methode beruht auf folgendem Prinzip. Die an einer Platinplatte erzeugten Kathodenstrahlen passieren den Zwischenraum eines Kondensators, an den eine hohe elektrische Spannung angelegt ist. Außerdem wirkt senkrecht zum elektrischen Felde ein starkes Magnetfeld („gekreuzte" Felder) so, daß die Strahlen, solange sie sich im Kondensator befinden, sowohl der Wirkung der magnetischen, wie auch der elektrischen Kraft ausgesetzt sind, nach dem Austritt aus dem Kondensator aber nur vom magnetischen Feld abgelenkt werden. Es läßt sich, wie wir gleich sehen werden, auf diese Weise ein fast in einer Ebene verlaufendes Strahlenbündel vom begrenzten Geschwindigkeitsbereich erhalten.

Es möge nämlich die Geschwindigkeit v der Kathodenstrahlen mit der X-Achse zusammenfallen, es bezeichne ferner E das elektrische Feld und H das senkrecht dazu stehende magnetische Feld. Beide sind so gerichtet, daß sie entgegengesetzte Kräfte auf die zwischen den Kondensatorplatten sich bewegenden Elektronen ausüben. Pflanzen sich die Kathodenstrahlen parallel zu den Platten fort, so wirkt auf jedes Elektron eine Kraft von der Größe

$$K = \varepsilon E - v H,$$

falls man $\frac{v^2}{c^2}$ gegen 1 vernachlässigt.

Sowohl nach der Abrahamschen wie auch nach der Einsteinschen Theorie wird aber für alle Elektronen mit der Geschwindigkeit $v = \frac{E}{H}$ die äußere Kraft Null sein, so daß die Bahn der Kathodenstrahlen zwischen den Platten eine geradlinige ist. Nach Verlassen des Konden-

satorraumes wirkt nur das magnetische Feld; das Elektron bewegt sich dann auf einer Schraubenlinie vom Radius

$$r = \frac{mv}{eH} = \frac{m}{e} \cdot \frac{E}{H^2}\,^{1)}.$$

Ist dagegen $v \gtrless$ als $\frac{E}{H}$, so bewegt sich das Elektron schon zwischen den Kondensatorplatten auf einer Schraubenlinie:

$$r_1 = \frac{m}{e} \frac{v^2}{Hv - E}.$$

Vergleicht man die Bahn eines solchen Elektrons mit der eines anderen, welches das elektrische Feld an der gleichen Stelle betritt

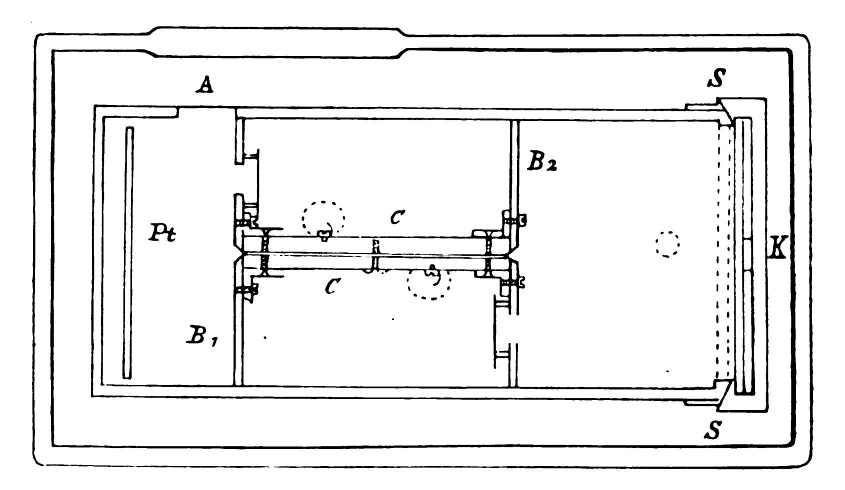


Fig. 7.

und verläßt, aber die Geschwindigkeit $v = \frac{E}{H}$ hat, so ergibt sich [1]), daß sich die Bahnen der beiden Elektronen in einem Abstand gleich der Länge des Kondensators wieder schneiden. Befindet sich daher in dem erwähnten Abstand eine photographische Platte, so verhält sich ein Kathodenstrahl an der Stelle der Platte gerade so, als wenn alle Elektronen die Geschwindigkeit $v = \frac{E}{H}$ besäßen.

Der von Bestelmeyer gebrauchte Apparat hatte folgende Gestalt. Durch das Aluminiumfenster A fallen die Röntgenstrahlen auf

1) Größen 2. Ordnung in $\frac{v}{c}$ werden vernachlässigt.

das Platinblech *Pt*, von welchem dann nach allen Richtungen Kathodenstrahlen ausgehen. Die Elektronen passieren den Raum zwischen den beiden Platten des Kondensators *C*, und treffen nach Durchgang der Blende B_2 die photographische Platte, die durch einen Messingblechrahmen mit federnder Rückwand gegen die Schienen *SS* gedrückt ist. Die Länge der Kondensatorplatten beträgt 6,68 cm; der Abstand der photographischen Platte von der Blende B_2 beträgt 6,65 cm. Der ganze Apparat ist in einem an die Quecksilberpumpe angeschlossenen Messinggehäuse von 8 cm Durchmesser eingeschlossen.

Die Quecksilberpumpe wurde während der ganzen Versuchsdauer in Betrieb gehalten; trotzdem gelang es nicht, das Vakuum so hoch zu bringen, um an das Platinblech eine hohe Spannung anlegen zu können, ohne daß Entladungen eintraten. Die ursprüngliche Absicht einer Beschleunigung der Kathodenstrahlen mußte daher aufgegeben werden

Zur Erzeugung des Magnetfeldes diente eine Spule von rechteckigem Querschnitt, die in einer Lage aus 3,5 mm starkem, gut isolierendem Kupferdraht auf eine Zinkblechunterlage gewickelt ist. Die an den Kondensator angelegte Spannung wurde durch Abzweigen von einem Manganinwiderstand hergestellt, an dessen Enden eine parallel geschaltete Hochspannungsbatterie von 320 Volt angelegt war.

Gemessen wurde die elektrische Feldstärke *E*, die magnetische Feldstärke *H* und die magnetische Ablenkung auf der photographischen Platte. Dann lassen sich die spezifische Ladung und die Geschwindigkeiten der Elektronen, bezogen auf Lichtgeschwindigkeit = 1, aus folgenden Gleichungen bestimmen:

$$\frac{e}{m_t} = \frac{E}{r H^2},$$

$$\frac{v}{c} = \frac{E}{Hc}.$$

In der Tabelle I sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	E	H	$\frac{e}{m_t}$	$k = \frac{v}{c}$
1	$2{,}883 \cdot 10^{11}$	39,62	$1{,}678 \cdot 10^7$	0,2469
2	$4{,}313 \cdot 10^{11}$	44,97	$1{,}644 \cdot 10^7$	0,3270
3	$1{,}796 \cdot 10^{11}$	31,23	$1{,}697 \cdot 10^7$	0,1951
4	$5{,}039 \cdot 10^{11}$	53,07	$1{,}743 \cdot 10^7$	0,3222

Die Werte für $\frac{e}{m_t}$ sind erheblich kleiner, als die von Kauf-

mann erhaltenen. Extrapoliert man auf die Geschwindigkeit Null, so erhält man für $\frac{e}{m}$ Werte, die je nach der zugrunde gelegten Theorie zwischen 1,71 und $1,73 \cdot 10^7$ liegen. Diese Größe ist um 8—9 Proz. kleiner als die von Kaufmann aus der S. Simonschen Zahl berechnete ($1,88 \cdot 10^7$). Herr Bestelmeyer schätzt die Genauigkeit seiner Messungen auf 1—2 Proz.; ein Fehler von 9 Proz. liegt ganz außerhalb der Fehlergrenzen.

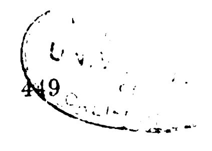
Bestelmeyer hat ferner aus seinen Versuchen den Wert $\frac{e}{m}$ nach den Theorien von Abraham, Lorentz-Einstein und Bucherer berechnet, für jede Theorie den Mittelwert genommen und dann umgekehrt die Werte von $\frac{e}{m_t}$ für die betreffenden Geschwindigkeiten bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle II enthalten.

Tabelle II.

Nr.	$k = \frac{v}{c}$	$\frac{e}{m_t}$ beob.	$\frac{e}{m_t}$ berechnet nach A.	L.	B.	Differenzen beob. ber. A.	L.	B.
3	0,195	1,697	1,694	1,700	1,690	+3	—3	+7
1	0,247	1,678	1,678	1,679	1,677	0	—1	+1
4	0,322	1,643	1,647	1,640	1,651	—4	+3	—8

Aus den Zahlen der Tabelle II sieht man, daß die beobachteten Werte zwischen den nach Abraham und den nach der Relativitätstheorie berechneten liegen. Eine genaue Entscheidung konnte Herr Bestelmeyer noch nicht geben. Die Abweichungen von dem Kaufmannschen Resultate sind aber sicher vorhanden.

Die Versuchsbedingungen des Herrn Bestelmeyer waren in mancher Hinsicht günstiger, als die von Kaufmann. Die Methode der gekreuzten Felder liefert größere Intensität der photographischen Aufnahmen als die der parallelen Felder. Bei der Bestelmeyerschen Methode tritt die Strahlungsquelle spaltförmig (Anfang des Kondensators), während bei Kaufmann die Strahlungsquelle punktförmig ist; da aber die Intensität der auf ein Flächenelement fallenden Strahlung von einer bestimmten Geschwindigkeit nahe proportional der strahlenden Fläche ist, so ersieht man sofort, daß sich die Methode der gekreuzten Felder durch größere Intensität auszeichnet. Ferner gehen bei der letztgenannten Methode die Apparatkonstanten nur in die



Berechnung von $\frac{e}{m}$ und $\frac{v}{c}$ ein, aber nicht in die Bestimmung der Geschwindigkeitsfunktion. Auch war das Vakuum bei Bestelmeyer viel besser als bei den Messungen von Kaufmann.

Gegen die Arbeit von Bestelmeyer sind von Bucherer [79] einige Einwände erhoben worden, von denen mir der wichtigste der zu sein scheint, daß Bestelmeyer die Streuung der elektrischen Kraftlinien außerhalb des Kondensators nicht berücksichtigt. Jedoch zeigt Bestelmeyer, daß die Streuung keinen großen Einfluß auf den von ihm gefundenen Wert für $\frac{e}{m}$ ausüben könne.

3. Die Untersuchungen von H. A. Bucherer und K. Wolz über die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit.

Bucherer [76] wendet, ähnlich wie Bestelmeyer, die Methode der gekreuzten Felder an, jedoch ist die wesentliche Neuerung angebracht, daß die untersuchten Elektronen schief gegen die Feldrichtung fliegen.

Becquerelstrahlen passieren ein Kondensatorfeld E, dessen Wirkung durch Überlagerung eines zur elektrischen Kraft senkrechten Magnetfeldes H innerhalb des Kondensators kompensiert wird. Nach Austritt aus dem Kondensatorraum wirkt nur das Magnetfeld allein und lenkt die Strahlen ab, die dann auf einen Film fallen.

Der Kondensator [1]) bestand aus optisch ebenen, versilberten Glasplatten, deren Durchmesser 8 cm betrug. Die Dicke der Platten war 5 mm. Vier kleine Quarzblättchen von einer Dicke von 0,25075 mm lagen zwischen den Platten, und auf diese Weise wurde der Abstand der Platten festgelegt.

Als Strahlungsquelle diente ein kleines Körnchen Radiumfluorid, das zwischen den Kondensatorplatten im Mittelpunkte in einer kleinen Höhlung lag.

Der Kondensator befand sich in einer zylinderförmigen Dose aus Messing, so, daß die Zylinderachse genau senkrecht auf den Kondensatorplatten stand und durch das Radiumkörnchen ging.

Die Dose war an eine Gaedepumpe angeschlossen, die während der Versuche fortwährend in Betrieb war. Das Vakuum war sehr hoch.

Als Films wurden Lumièresche Kodakfilms verwandt.

---

1) Eine Zeichnung ist im folgenden bei den Versuchen von Wolz angegeben.

Das Magnetfeld wurde durch ein 103 cm langes Solenoid von rechteckigem Querschnitt erzeugt. Die Kondensatorspannung lieferte eine Akkumulatorenbatterie von 320 Elementen.

Die von den Elektronen auf den Films erzeugten Kurven zeichnen sich durch große Schärfe aus und gestatten die Geschwindigkeitsfunktion der elektromagnetischen Masse zu bestimmen. Ist nämlich α der Winkel, den die Bewegungsrichtung der Elektronen mit der Feldrichtung bildet, so tritt sowohl nach der Kugel- wie nach der Relativtheorie, nur dann im Kondensatorraum, Kompensation des elektrischen und magnetischen Feldes ein, wenn folgende Beziehungen bestehen:

$$eE = eHv \sin\alpha,$$

$$\frac{v}{c} = k = \frac{E}{eH \sin\alpha}.$$

Aus den Gleichungen sieht man, daß, wenn die Feldstärken und der Winkel α gegeben sind, nur bei ganz bestimmten Geschwindigkeiten die Wirkungen der Felder sich aufheben, und die Strahlen den Kondensator verlassen können, um dann im Magnetfeld abgelenkt zu werden.

Bucherer verwertet aber nur die maximalen Ablenkungen, d. h. er betrachtet nur diejenigen Strahlen, für die $\alpha = 90^0$ ist. Bezeichnet man wieder den Krümmungsradius der Elektronenbahn im Magnetfelde mit r, die maximale Ablenkung auf dem Film mit z, das Verhältnis $\frac{e}{m}$ mit η, so erhält man aus den oben angegebenen Bewegungsgleichungen des Elektrons:

$$\frac{1}{c}\eta Hr = \frac{k}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}.$$

Hingegen liefert die Kugeltheorie:

$$\frac{1}{c}\eta Hr = \frac{3}{4}\frac{1}{k}\left(\frac{1+k^2}{2k}\ln\frac{1+k}{1-k} - 1\right). \tag{1}$$

Wie aber die Rechnung zeigt, ist

$$r = \frac{a^2}{2z}\left(1 + \frac{z^2}{a^2}\right), \tag{2}$$

wenn a den Abstand des Kondensatorrandes vom Film bezeichnet. Mit Hilfe von (1) und (2) erhält man nach der Relativtheorie:

$$\frac{e}{m} = \frac{2cz}{(a^2+z^2)H} \operatorname{tang} \operatorname{arc} \sin k.$$

Hingegen liefert die Kugeltheorie:

$$\frac{e}{m} = \frac{2cz}{(a^2+z^2)H}\left\{\frac{3}{4k}\,\frac{2\delta - \operatorname{tang}h2\delta}{\operatorname{tang}h2\delta}\right\},$$

wobei

$$k = \operatorname{tang} h\delta$$

gesetzt ist.

In den Ausdrücken für $\frac{e}{m}$ sind sämtliche Größen mit exakter Genauigkeit der Messung zugänglich; die richtige Theorie muß daher für beliebige Werte von k konstante Werte für $\frac{e}{m}$ ergeben.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Buchererschen Messung zusammengestellt. Die erste Kolumne enthält die Geschwindigkeiten der Becquerelstrahlen, bezogen auf Lichtgeschwindigkeit als Einheit, die zweite und dritte Kolumne, die nach der Relativ- und Kugeltheorie berechneten Werte für $\frac{e}{m}$. Die nach der Lorentz-Einsteinschen Formel berechneten Werte für $\frac{e}{m}$ zeigen große Konstanz; Bucherer schließt daher, daß durch seine Versuche die Richtigkeit des Relativitätsprinzips erwiesen ist.

Tabelle III.

Nummer des Versuches	k	H	z in mm	$\frac{e}{m} \times 10^{-7}$ nach Lorentz	$\frac{e}{m} \times 10^{-7}$ nach Abraham
10 und 11	0,3173	104,55	16,37	1,752	1,726
8	0,3787	115,78	14,45	1,761	1,733
7	0,4281	127,37	13,5	1,760	1,723
13	0,5154	127,55	10,18	1,763	1,703
15	0,5154	127,55	10,35	—	—
3	0,6870	127,55	6,23	1,767	1,642

Tabelle IV.

k	$\frac{e}{m} \times 10^{-7}$ nach Lorentz	$\frac{e}{m} \times 10^{-7}$ nach Abraham
0,3787	1,701	1,675
0,4281	1,699	1,663
0,5154	1,700	1,645
0,678	1,701	1,58

Die von Bucherer angegebenen Formeln setzen voraus, daß das elektrische Feld sich auf den Raum des Kondensators allein beschränkt und durch den Rand der Platten scharf begrenzt wird. Tatsächlich wird sich aber das elektrische Feld auch außerhalb des Kondensators fortsetzen und die durch das Magnetfeld abgelenkten Elektronen beeinflussen. Bucherer untersucht daher theoretisch, welchen Einfluß die Streuung der Kraftlinien außerhalb des Kondensators auf die Ablenkung im Magnetfelde hat und kommt zu dem Resultat, daß die Streuung so wirkt, als ob der Radius der Kondensatorplatten um eine Strecke p vergrößert, und am Rande die elektrische Kraft plötzlich Null geworden wäre.

Es muß daher in den Gleichungen für $\frac{e}{m}$ der wirkliche Abstand a des Kondensatorrandes vom Film durch $a-p$ ersetzt werden, wobei p sich in der Buchererschen Anordnung aus der geometrischen Konfiguration des Kondensators berechnen läßt.

Von den angegebenen Tabellen bezieht sich die erste auf den Fall, daß $p=0{,}47$ ist, die zweite Tabelle auf den Fall $p=0$.

Aus den beiden Tabellen schließt Bucherer, daß der Wert von $\frac{e}{m}$ in weiten Grenzen variieren kann, ohne die Konstanz der nach der Einsteinschen Formel berechneten Werte untereinander wesentlich zu beeinflussen.

Experimentell läßt sich der Wert von p und damit auch der Wert von $\frac{e}{m}$ genau dadurch feststellen, daß man bei den Versuchen den Abstand a des Kondensators vom Film variiert und aus verschiedenen Versuchen nach den Gleichungen (1) und (2) p berechnet.

Auf eine Anregung von Bucherer wiederholte Herr K. Wolz [78] die Buchererschen Messungen mit besonderer Rücksicht darauf, die Streuung der Kraftlinien über den Kondensatorrand hinaus experimentell genau zu bestimmen.

Das Prinzip der Methode war dasselbe wie das von Bucherer bei seinen Versuchen benutzte. Von einem Körnchen Radiumfluorid gehen Strahlen aus und durchlaufen zunächst den Kondensator K, der aus optisch ebenen versilberten Glasplatten besteht. Der Kondensator (s. Fig. 8) mit den Platten k_1 und k_2 wurde an einem Ende einer durchbrochenen Messinghülse h befestigt. An dem anderen Ende der Hülse war ein zweites verstellbares Rohr a übergeschoben, an dem vorn eine eingedrehte Messingfassung m aufgeschraubt war. In m

wurde die kreisförmige photographische Platte mit dem leicht federnden Messingbügel f festgehalten. An dem inneren Rohre h waren noch vier Schrauben angebracht, die ein Befestigen des zweiten Rohres a in der gerade gewünschten Entfernung zwischen Kondensator und photographischer Platte gestatteten.

Berücksichtigt man die Streuung der Kraftlinien, so hat man:

$$\left.\begin{aligned} \frac{e}{m} &= \frac{2cz}{H\{(a-p)^2+z^2\}} \operatorname{tang} \operatorname{arc} \sin k, \text{ nach der Relativtheorie,} \\ \frac{e}{m} &= \frac{2cz}{H\{(a-p)^2+z^2\}} \left\{\frac{3}{4k}\,\frac{2\delta - \operatorname{tang} h2\delta}{\operatorname{tang} h2\delta}\right\} \text{ nach der Kugeltheorie.} \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Um aus einer dieser Gleichungen p zu bestimmen, ist noch eine zweite

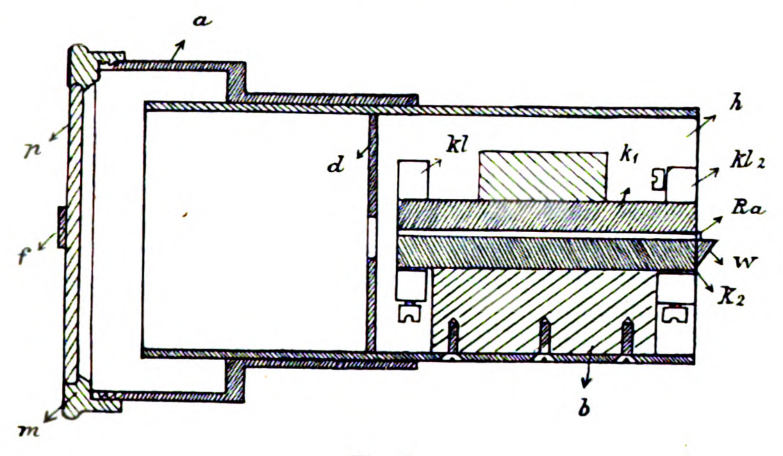


Fig. 8.

Gleichung nötig, die durch eine Änderung des Abstandes a gefunden werden kann. Ändert man daher beim zweiten Versuche den Abstand, dessen Größe a' sein möge, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{e}{m} &= \frac{2cz}{H\{(a'-p)^2+z^2\}} \operatorname{tang} \operatorname{arc} \sin k, \text{ nach der Relativtheorie,} \\ \frac{e}{m} &= \frac{2cz}{H\{(a'-p)^2+z^2\}} \left\{\frac{3}{4k}\,\frac{2\delta - \operatorname{tang} h2\delta}{\operatorname{tang} h2\delta}\right\} \text{ nach der Kugeltheorie.} \end{aligned}\right\} \quad (3\text{a})$$

Aus den Gleichungen (3) und (3a) ergeben sich p und $\frac{e}{m}$. Der Wert für $\frac{e}{m}$ muß unverändert bleiben, wenn durch eine Änderung der Streuung der Kraftlinien p andere Werte erhält. Diejenige Formel,

die der Wirklichkeit entspricht, muß bei verschiedenen Werten von p denselben Wert für $\frac{e}{m}$ liefern.

Herr Wolz erhält nun bei Berücksichtigung der Kondensatorrandkorrektur nach der Relativtheorie sehr konstante Werte für $\frac{e}{m}$. Als Mittelwert der Messung ergibt sich: $\frac{e}{m} = 1{,}763 \cdot 10^7 \cdot$ C.G.S.

Die Methode von Bucherer hat den Vorzug, daß sie auch das Gebiet der mittleren Elektronengeschwindigkeiten zu untersuchen gestattet, welches für die Frage nach der Veränderlichkeit der Elektronenmasse das günstigste Gebiet ist. Ferner würde die Methode der gekreuzten Felder bei Benutzung von schief gegen das Magnetfeld fliegenden Elektronen gestatten, mit einer Aufnahme eine Kurve zu erhalten, deren einzelne Punkte verschiedenen Werten der Elektronengeschwindigkeit entsprechen, und daher die Veränderlichkeit von $\frac{e}{m}$ mit der Geschwindigkeit aus einer Kurve zu berechnen erlauben. Die Buchererscbe Methode würde die Vorzüge der Kaufmannschen und der Thomson-Bestelmeyerschen in sich vereinigen. Herr Bucherer verwertet aber nur die Ablenkung der Elektronen, die senkrecht zum Magnetfeld fliegen.

Bestelmeyer [77] hat die Buchererschen Experimente einer scharfen Kritik unterzogen. Die wesentlichsten Einwände sind folgende:

1. Bucherer gibt zu wenig Beobachtungsmaterial an. Es ist notwendig bei einer Untersuchung eines so wichtigen Problems die Beobachtungsprotokolle mitzuteilen.

2. Es ist eine größere Anzahl von Versuchen nötig.

3. Es genügt nicht zu zeigen, daß eine der beiden Theorien mit den Versuchen unverträglich ist, sondern man muß die Geschwindigkeitsfunktion der betreffenden Masse möglichst genau bestimmen und feststellen, in welchen Grenzen sie mit einer der Theorien übereinstimmt.

4. Neben den im Kondensator nicht abgelenkten Strahlen werden auch Elektronen größerer und kleinerer Geschwindigkeiten hindurchgehen und je nach dem Betrage der ursprünglich vorhandenen Strahlenmengen verschiedener Geschwindigkeiten die photographische Kurve verschieben.

In einer Antwortnote an Bestelmeyer versucht Bucherer [79] die Bestelmeyerschen Behauptungen zu widerlegen und hält seine

frühere Behauptung aufrecht, daß seine Messungen die Richtigkeit des Relativitätsprinzips bewiesen haben.

Eine Stellungnahme zu den Buchererschen Messungen scheint mir vorläufig schwierig zu sein.

4. **Die Untersuchungen von E. Hupka über die träge Masse der bewegten Elektronen.**

Die Messungen von **Hupka** sind [81] schon deshalb von großem Interesse, weil sie an Kathodenstrahlen von hoher Geschwindigkeit angestellt sind. Es wurden Elektronen lichtelektrisch ausgelöst, durch Anlegung von hohen Spannungen auf große Geschwindigkeiten gebracht, und die Masse als Funktion von v bestimmt.

Wir können gleich sagen, daß bei der Methode von **Hupka** a) die Spannungsdifferenz des von den Elektronen durchlaufenen Raumes, b) die magnetische Ablenkung und c) das Magnetfeld gemessen werden.

Bezeichnet V die beschleunigende elektrische Spannung in Volt, so liefert die Relativitätstheorie für V folgende Beziehung[1]):

$$V = \frac{3 \cdot 10^2 c}{\eta} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right). \tag{1}$$

Hingegen liefert die Kugeltheorie:

$$V = \frac{9 \cdot 10^2 c}{4\eta} \left(\frac{1}{k} \ln \frac{1+k}{1-k} - 2 \right). \tag{1a}$$

Ferner hat man ähnlich wie oben S. 450 für den Krümmungsradius nach der Relativtheorie bzw. nach der Kugeltheorie die Gleichungen:

$$\frac{1}{c} \eta r H = \frac{k}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{2}$$

$$\frac{1}{c} \eta H r = \frac{3}{4} \frac{1}{k} \left(\frac{1+k^2}{2k} \ln \frac{1+k}{1-k} - 1 \right). \tag{2a}$$

Die Gleichungen (1) und (1a) enthalten außer bekannten Größen nur noch η und k, die Gleichungen (2) und (2a) außerdem noch die Versuchsdaten H und r. Man kann also unter Zugrundelegung einer bestimmten Zahl für η aus (1) und (1a) mit Hilfe von V die Geschwindigkeitsfunktion k ermitteln und dann nach den Gleichungen (2) und (2a) die Konstanz von $\frac{e}{m}$ prüfen. Diejenige Theorie, nach der

---

1) Der Ausdruck für die kinetische Energie läßt sich leicht aus den auf S. 441 angegebenen Bewegungsgleichungen für das Elektron ableiten.

sich aus den Messungswerten ein konstanter Wert für $\frac{e}{m}$ bei verschiedenen Geschwindigkeiten der Elektronen ergibt, wird der Wirklichkeit entsprechen.

Die Versuchsanordnung ist aus folgender Figur zu ersehen:

Von der Quarzquecksilberlampe L fallen Lichtstrahlen auf die Kupferkathode K und lösen Elektronen aus, die durch ein zwischen die Kathode K und Anode A angelegtes Feld stark beschleunigt werden.

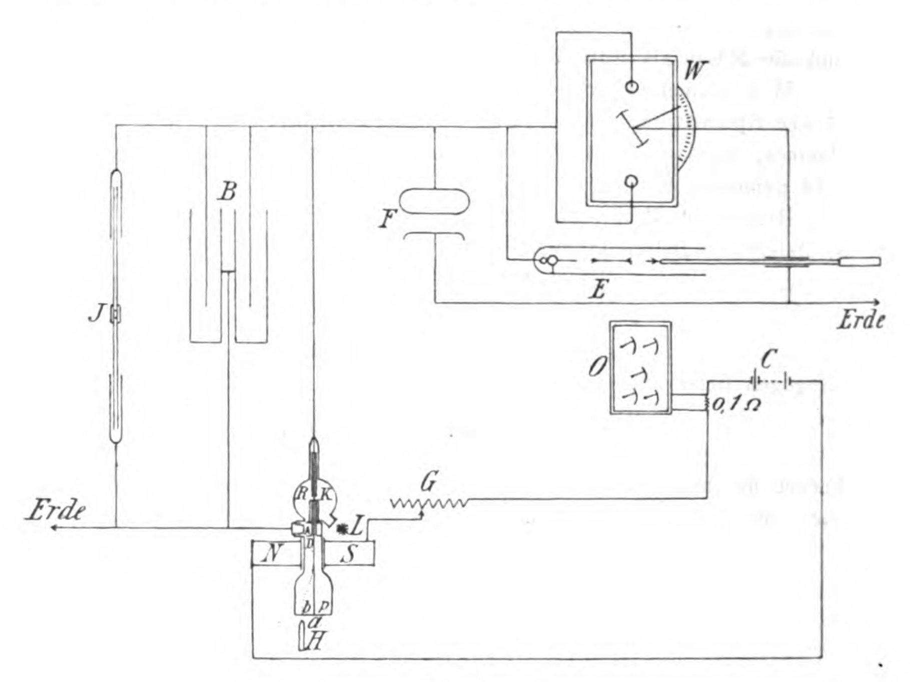


Fig. 9.

Die Strahlen passieren die als Diaphragma ausgebildete Anode und werfen das Schattenbild zweier kreuzweise über ein zweites Diaphragma D gespannten Wollastondrähte auf einen am Ende des Rohres angebrachten Phosphoreszenzschirm P. Senkrecht zur Rohrachse ist das Spulenpaar NS aufgestellt, wodurch der Kathodenstrahl abgelenkt werden kann. Um von den störenden Einflüssen des Erdfeldes frei zu sein, wurde das Entladungsrohr in einem völlig eisenfreien Gestell in Richtung des magnetischen Meridians festgeschraubt.

Um hohe Spannungen zu erhalten, wurde die von C. Müller[1]) ausgearbeitete Methode angewandt. Die Kathode K war mit dem negativen Pol einer Leidener Flaschenbatterie B verbunden, die von einer Influenzmaschine J von 90 cm Scheibendurchmesser gespeist wurde. Der positive Pol und die Anode waren durch Blitzableiter geerdet. Die Messung der Spannung geschah an der bifilaren Drehwage W, welche nach den Messungen von Müller geeicht war.

Das Vakuum in der Röhre R war immer sehr hoch, was durch Benutzung von Kokosnußkohle mit flüssiger Luft erreicht wurde.

Die angewandte Meßmethode der magnetischen Ablenkungen war eine relative. Die absolute Größe der Ablenkung wurde nicht

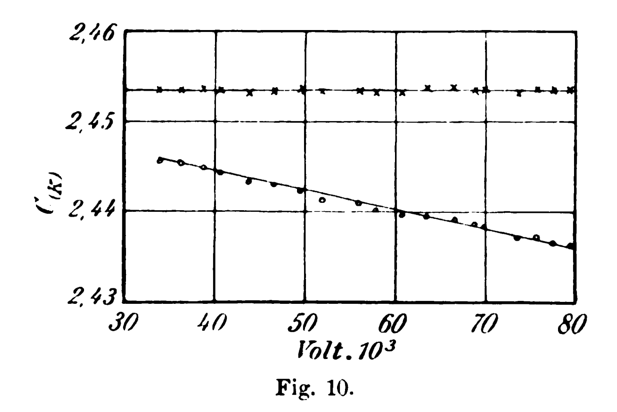


Fig. 10.

bestimmt, sondern bei verschiedenen Spannungen der Elektroden durch passende Regulierung des Magnetstromes konstant gehalten und diese Konstanz mit dem Mikroskop geprüft. Es wurde auf also eine bestimmte Ablenkung eingestellt, dann die Geschwindigkeit der Elektronen variiert und die Stromstärken gemessen, die durch die Spule NS fließen mußten, damit die magnetische Ablenkung für verschieden beschleunigte Strahlen konstant bleibt. Hupka gibt ein sehr zahlreiches Beobachtungsmaterial an, das sich auf Elektronengeschwindigkeiten bis rund 90000 Volt bezieht. Die folgende Kurve ist der Hupkaschen Arbeit entnommen. Zur Erläuterung der Kurve sei folgendes bemerkt: Die Größe $C(K)$ ist aus der Division der Gleichungen durch den Magnetstrom J erhalten. Setzt man nämlich das magne-

1) C. Müller, Ann. d. Phys. 28, 585, 1909.

tische Feld $H = KJ$, worin K eine innerhalb der Versuchsreihe konstante Größe bedeutet, so gehen die linken Seiten der Gleichungen (2) und (2a) in den Ausdruck $\frac{1}{c}\eta KJr$ über, und aus der Division durch J erhält man hieraus nach derjenigen Theorie, die mit den Tatsachen in Einklang steht, für die Größe: $C_{(K)} = \frac{1}{c}\eta Kr$ einen vollkommen konstanten Wert. Den Berechnungen der Geschwindigkeit K aus (1) und (1a) ist der von Herrn Classen gefundene Wert:

$$\frac{e}{m} = 1{,}77 \cdot 10^7 \text{ C.G.S.}$$

zugrunde gelegt.

Die Kreise der Kurve beziehen sich auf die Kugeltheorie, die Kreuze auf die Relativtheorie. Die von Hupka gefundenen Kurven zeigen alle einen ähnlichen Verlauf wie die in der Fig. 10 mitgeteilte. Der aus der Relativtheorie berechnete Wert von $\frac{e}{m}$ schwankt mit sehr geringer Abweichung um einen konstanten Mittelwert herum. hingegen zeigt der entsprechende, nach der Kugeltheorie berechnete Wert für $\frac{e}{m}$ eine mit wachsender Spannung V nahezu gleichmäßige Abnahme.

Hupka schließt daher, daß seine Messungen zugunsten der Relativtheorie sprechen. Er bemerkt, daß die Annahme eines Fehlers von etwa ± 800 Volt in Verbindung mit einem bestimmten Fehlergesetz eine Deutung der Versuchsresultate im Sinne der Kugeltheorie gestatten würde. Hupka schätzt die Genauigkeit seiner Messungen auf ± 80 Volt.

Die Hupkaschen Messungen wurden ähnlich wie die Kaufmannschen von Herrn Heil [82] einer mathematischen Analyse unterworfen. Heil findet, daß schon die Annahme eines Fehlers von ± 80 Volt in Verbindung mit einem bestimmten Fehlergesetz eine Deutung der Resultate des Herrn Hupka im Sinne der Kugeltheorie ermöglichen würde. Ändert man nämlich die gemessenen Werte für die Spannung V in geeigneter Weise, aber so, daß sich die neuen Werte von den Hupkaschen höchstens um ± 80 Volt unterscheiden, so kann man, wie Heil in seiner Arbeit zeigt, erreichen, daß die Werte für $C_{(K)}$ auch in der Kugeltheorie konstant ausfallen. Da, wie Hupka selbst angibt, bei der Bestimmung des Potentials ein Fehler von ± 80 Volt vorhanden sein konnte, erscheint es zweifel-

haft, ob die **Hupka**schen Messungen eine eindeutige Entscheidung zwischen den Theorien geben können.

Noch schwerwiegender ist der zweite Einwand von **Heil** gegen die **Hupka**schen Resultate. **Hupka** hat, wie oben erwähnt, die absoluten magnetischen Ablenkungen nicht gemessen. Nun berechnet **Heil** aus den Versuchsdaten, die ihm **Hupka** zur Verfügung gestellt hat, die magnetischen Ablenkungen nach beiden Theorien und kommt zu dem Resultat, daß die berechneten Werte bei der Relativtheorie um ca. 10—10,5 Proz., bei der Kugeltheorie um 10,5—11 Proz. von den wirklich erhaltenen Ablenkungen abweichen. Sind die Ausführungen von **Heil richtig**, so muß man schließen, daß mit den **Hupka**schen **Messungen weder die Relativtheorie noch die Kugeltheorie vereinbar ist.** —

d) Elektrodynamische Versuche mit negativem Ergebnis

1. **Der Versuch von Trouton und Noble.** Im Anschluß an den im Kapitel I mitgeteilten Versuch[1]) hat **Trouton** zusammen mit **Noble** ein Experiment ausgeführt, dem folgender Gedanke zugrunde liegt.

Es möge die x-Achse senkrecht zu den geladenen und bewegten Kondensatorplatten liegen, während die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ zunächst beliebige Richtung haben möge. Dann wirkt nach der Kugeltheorie auf den geladenen Kondensator ein Drehmoment mit den Komponenten:

$$\frac{2\,U}{c^2}\,\mathfrak{v}_y\,\mathfrak{v}_x\,, \quad -\frac{2\,U}{c^2}\,\mathfrak{v}_x\,\mathfrak{v}_x\,, \ 0.$$

Die Achse des Drehmoments liegt in der Plattenebene, senkrecht zu der Translationsrichtung. Bildet die Bewegungsrichtung mit der Plattennormale den Winkel α, so ist die Größe des Drehmoments:

$$\frac{U}{c^2}\,\mathfrak{v}^2 \sin 2\,\alpha.$$

Dieses Drehmoment hat also seinen größten Wert, wenn die Plattennormale mit der Bewegungsrichtung den Winkel 45° bildet.

Trouton und **Noble** [87] untersuchten, ob infolge der Erdbewegung auf einen geladenen Kondensator das besprochene Drehmoment auftrete. **Das Ergebnis war aber wieder gänzlich negativ.**

Nach dem Relativitätsprinzip kann der von **Trouton** und **Nouble** gesuchte Effekt nie vorhanden sein.

---

1) s. Seite 428.

2. Die Versuche von Rankine und Trouton über die Änderung des elektrischen Widerstandes infolge der Erdbewegung.

Nach der Lorentz-Fitzgerald-Hypothese, die bekanntlich nur fordert, daß die Körper infolge der Bewegung eine Dimensionsänderung erleiden sollen, wäre folgender Effekt zu erwarten. Es möge ein Leitungsdraht gegeben sein, der im Ruhezustande die Länge l und den Querschnitt q besitzt. Bewegt sich der Draht in seiner Längsrichtung mit der Geschwindigkeit v (s. Fig. 11b), so wird sich seine Länge im Verhältnis $1 : \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ verkürzen, sein Widerstand also im selben Maß abnehmen; hat hingegen der Draht eine Geschwindigkeit senkrecht zur Längsrichtung (s. Fig. 11a), so wird der Querschnitt eine Kontraktion $\left(1 : \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}\right)$ erleiden, was mit einer Widerstandszunahme verbunden ist.

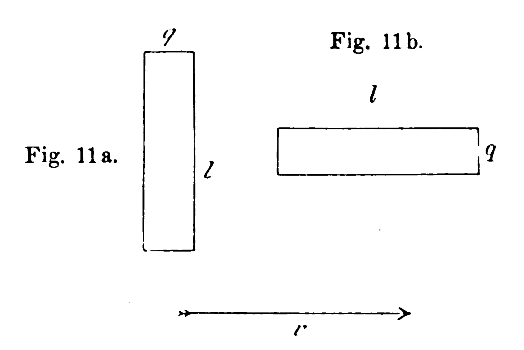


Fig. 11a. Fig. 11b.

Die erwähnte Abhängigkeit des Widerstandes von der Erdbewegung wollten Trouton und Rankine [88] feststellen.

Die Versuchsanordnung bestand aus einer Wheatstoneschen Brücke, deren vier Zweige so orientiert waren, daß zwei gegenüberliegende Seiten in Richtung der Erdbewegung, die beiden anderen senkrecht dazu standen. Das ganze System konnte leicht um 90^0 gedreht werden. Es zeigte sich, daß, wenn eine Änderung des Widerstandes überhaupt auftrat, sie höchstens $5 \cdot 10^{-10}$ des Gesamtwiderstandes betrug. Nach der Kontraktionshypothese müßte die Änderung von der Ordnung 10^{-8} sein.

Das negative Ergebnis dieses Versuches bildet eine Stütze für die Richtigkeit des Relativitätsprinzips.

Nach dem Relativitätsprinzip kann der besprochene Effekt auch nicht bei einem beliebig bewegten Körper vorhanden sein. Denn aus den in der Relativtheorie bestehenden Bedingungsgleichungen zwischen elektrischem Strom und Leitfähigkeit kann man schließen, daß die Leitfähigkeit σ für parallel der Bewegungsrichtung fließende Ströme im Verhältnis $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}:1$ kleiner, hingegen für Ströme, die senkrecht zur Bewegungsrichtung fließen, im Verhältnis $1:\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ größer wird als im Falle der Ruhe. Daraus folgt ohne weiteres, daß sich der Widerstand infolge der Bewegung nicht ändert. Ist die Bewegung parallel zur Längsrichtung des Drahtes, so ist der Widerstand im bewegten Körper:

$$W' = \beta\sigma\frac{\frac{1}{\beta}l}{q} = W.$$

(Die gestrichenen Größen beziehen sich auf den bewegten Körper.) Verläuft hingegen die Bewegungsrichtung parallel mit dem Querschnitt des Drahtes, so hat man:

$$W' = \frac{1}{\beta}\sigma\frac{l}{\frac{1}{\beta}q} = W.$$

Fragt man sich nach dem Studium des reichen Beobachtungsmaterials, ob eine experimentelle Bestätigung des Relativitätsprinzips bereits vorliege, so muß man vor allem auf die optischen und elektrodynamischen Versuche hinweisen, die keinen Einfluß der Erdbewegung in Größen zweiter Ordnung $\left(\frac{v^2}{c^2}\right)$ nachweisen konnten. Der außerordentlich exakt durchgeführte Versuch Michelsons und nicht weniger die Experimente von Lord Rayleigh, Brace und Trouton sprechen für die Richtigkeit der Relativtheorie. Jedoch wird man an eine Theorie, die an den Grundlagen des gesamten physikalischen Wissens rüttelt, schärfere Anforderungen stellen. Man wird sich wohl mit Recht nicht damit begnügen, daß das negative Resultat gewisser Experimente mit ihr in Einklang steht, sondern man wird auch nach positiven Erfolgen forschen. Die Richtigkeit der Relativtheorie läßt sich erstens

qualitativ und quantitativ an Tatsachen prüfen, die nur von ihr gefordert werden, zweitens läßt sie sich quantitativ an Erscheinungen prüfen, die zwar auch aus der Kugeltheorie folgen, aber anderen Gesetzen gehorchen. Zu der ersten Kategorie gehören die auf Seite 439 erwähnten Erscheinungen, die mit dem Dopplereffekt zusammenhängen. Zweifellos ist die Auffindung des von der Relativtheorie verlangten Effektes zweiter Ordnung, der stattfinden soll, falls sich die Lichtquelle senkrecht zum Beobachter bewegt, mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden; berücksichtigt man aber die fortwährend sich verfeinernden optischen Beobachtungsmittel, so scheint Aussicht auf Erfolg vorhanden zu sein.

Zur zweiten Kategorie gehört die in beiden Theorien resultierende Abhängigkeit der trägen Masse bewegter Elektronen von der Geschwindigkeit. Auf diesem Gebiete liegen bereits Messungen vor: die Beobachtungen von Kaufmann scheinen für die Kugeltheorie, die von Bucherer, Wolz und Hupka für die Relativtheorie zu sprechen. Eine eindeutige Entscheidung ist nach der Meinung des Ref. noch nicht vorhanden. — Was die Kaufmannschen Versuche anbetrifft, gipfeln alle gegen sie erhobenen Einwände im wesentlichen darin, daß das Vakuum nicht genügend hoch war; mit Sicherheit ist aber nicht festgestellt, warum die Beobachtungen von Kaufmann, die ein so zahlreiches Material enthalten, von denen anderer Beobachter abweichen.

Beim Lesen der vorhandenen Arbeiten kommt der Gedanke, daß man sich auf diesem Gebiete an den Grenzen der Wahrnehmung befindet, oder daß hier noch nicht genügend gewürdigte Verhältnisse vorliegen. Wichtig wäre es, die Kaufmannschen Messungen mit genau derselben Versuchsanordnung, aber verfeinerten Mitteln (höheres Vakuum) zu wiederholen.

In den Arbeiten über die spezifische Ladung des Elektrons wird man ein zahlreiches Beobachtungsmaterial, eine möglichst genaue Wiedergabe der Versuchsprotokolle aus zwei Gründen fordern: erstens kann sich der Leser nur dann ein Urteil über die Genauigkeit und die Tragweite der Messungen bilden; es darf nicht vergessen werden, daß es sich bei der Entscheidung zwischen den verschiedenen Theorien nur um sehr kleine Unterschiede handelt. Zweitens ist es nur auf Grund einer ausführlichen Beschreibung möglich, die Versuche zu wiederholen.

Zum Schluß möge noch auf die große Einfachheit, Einheit des Aufbaues und mathematische Eleganz der Relativtheorie hingewiesen

werden, die dafür spricht, daß man sich in der Relativtheorie auf dem richtigen Wege befindet. Denn, wenn es auch wahr ist, daß über die Richtigkeit einer physikalischen Theorie nur das Experiment entscheiden kann, so muß doch hervorgehoben werden, daß zwischen Mathematik und ihren Anwendungen ein innerer harmonischer Zusammenhang besteht.

Heidelberg.

(Eingegangen 24. August 1910.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

E. R. Laird, Ionization produced by entladungsstrahlen and experiments bearing on the nature of the radiation. Phys. Rev. **30**, 293—310, 1910.

R. D. Kleeman, The ionization of various gases by the β-rays of actinium. Proc. Roy. Soc. **83**, 530—533, 1910.

R. D. Kleeman, The total ionization produced in different gases by the cathode rays ejected by X-rays. Proc. Roy. Soc. **84**, 16—24, 1910.

A. Müller, Über Stromschwankungen bei Stoßionisation. 50 S. Diss. Zürich 1910.

H. E. Howe, The electrical conductivity of fluorescent anthracene vapor. Phys. Rev. **30**, 453—459, 1910.

K. Przibram, Über die Ladungen im Phosphornebel. Phys. Zeitschr. **11**, 630—632, 1910.

L. Bloch, Actions chimiques et ionisation par barbotage. C. R. **150**, 694 bis 696, 1910.

F. Ehrenhaft, Über eine neue Methode zur Messung von Elektrizitätsmengen an Einzelteilchen, deren Ladungen die Ladung des Elektrons erheblich unterschreiten und auch von dessen Vielfachen abzuweichen scheinen. Phys. Zeitschr. **11**, 619—630, 1910.

L. Bloch, Ionisation par pulvérisation des liquides. C. R. **150**, 967—969, 1910.

De Broglie et **Brizard,** Ionisation par barbotage et actions chimiques. C. R. **150**, 969—970, 1910.

De Broglie, Sur l'ionisation des gaz par les actions de division mécanique des liquides; corps actifs et inactifs. C. R. **150**, 1115—1118, 1910.

De Broglie, Électrisation de l'air par la flamme d'oxyde de carbone et par les rayons du radium; comparaison des mobilités des ions présents. C. R. **150**, 1425—1426, 1910.

De Broglie, Sur la présence exclusive dans les gaz issus de certaines flammes hydrogénées d'ions tout à fait analogues (comme mobilité) à ceux que produisent les rayons de Röntgen. C. R. **151**, 67—68, 1910.

S. G. Lusby, Some experiments on ionization in dried air. Proc. Cambr. Soc. **15**, 459—464, 1910.

A. S. Eve, The effect of dust and smoke on the ionization of air. Phil. Mag. **19**, 657—673, 1910.

A. Schmauß, Aufnahme von Elektrizität aus der Luft durch fallende Wassertropfen. Ann. d. Phys. **32**, 871—882, 1910.

G. C. Simpson, Über die Elektrizität von Regen und Schnee. Phys. Zeitschr. **11**, 408—413, 1910.

W. Sutherland, The theory of the small ion in gases. Phil. Mag. **19**, 817—819, 1910.

A. F. Kovarik, The effect of changes in the pressure and temperature of gases upon the mobility of the negative ions produced by ultra-violet light. Phys. Rev. **30**, 415—445, 1910.

G. Jaffé, Über die spezifische Geschwindigkeit und Wiedervereinigung der Ionen in Hexan. Ann. der Phys. **32**, 148—178, 1910.

H. Beil, Variationen des Kontaktpotentials. Ann. d. Phys. **31**, 849—889, 1910.

F. Haber u. **G. Just,** Über die Abgabe negativer Elektrizität bei der Reaktion von Gasen auf unedle Metalle. Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 275—279, 1910.

F. K. Richtmyer, Some photo-electric properties of the alkali metals. III. The dependence of photo-electric current on the wave-length of the incident light. Phys. Rev. **30**, 385—393, 1910.

F. K. Richtmyer, Some photo-electric properties of the alkali metals. IV. Laboratory applications. Phys. Rev. **30**, 394—396, 1910.

J. Elster u. **H. Geitel,** Über gefärbte Hydride der Alkalimetalle und ihre photoelektrische Empfindlichkeit. Phys. Zeitschr. **11**, 257—262, 1910.

F. Plogmeier, Über die Bildung fester Oberflächen auf kolloidalen Flüssigkeiten und das lichtelektrische Verhalten derselben. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 157—196, 1910.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Alkalimetalle als Funktion der Wellenlänge. 2. Mitteilung. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 349—360, 1910.

E. Ullmann, Über die lichtelektrische Ermüdung des Zinks. Ann. d. Phys. **32**, 1—48, 1910.

R. D. Kleeman, A difference in the photoelectric effect caused by incident and divergent light. Nat. **83**, 399, 1910.

O. Stuhlman jr., A difference in the photoelectric effect caused by incident and divergent light. Nat. **83**, 311, 1910.

E. Bloch, Sur les courbes de saturation dans l'effet photoélectrique de Hertz. C. R. **150**, 1113—1115, 1910.

G. Jaffé, Über den photoelektrischen Effekt an Zink in Hexan. Phys. Zeitschr. **11**, 571—575, 1910.

F. C. Brown, Eine neue lichtelektrische Eigenschaft am Selen. Phys. Zeitschr. **11**, 482—483, 1910.

R. D. Kleeman, On the direction of motion of an electron ejected from an atom by ultraviolet light. Proc. Roy. Soc. **84**, 92—99, 1910.

H. St. Allen, Über die lichtelektrische Ermüdung des Zinks. Ann. d. Phys. **32**, 1111—1112, 1910.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

A. P. Chattock and **A. M. Tyndall,** On the pressure of the electric wind in hydrogen containing traces of oxygen. Phil. Mag. **19**, 449—460, 1910.

O. A. Gage, The point discharge in air for pressures greater than atmospheric. Phys. Rev. **30**, 720—739, 1910.

R. F. Earhart and **Ch. H. Lake,** The rectifying effect in point and plane discharge. Phys. Rev. **30**, 460—470, 1910.

F. Wehner, Schichtabstand und Schichtpotentialdifferenz in der positiven Glimmentladung. Ann. d. Phys. **32**, 49–85, 1910.

F. Wehner, Ein Einfluß des Magnetfeldes der Erde auf die Entladungsform in Geißlerschen Röhren. Ann. d. Phys. **32**, 86—87, 1910.

F. Wehner, Eine auffällige Entladungsform in gemischten Gasen bei höheren Drucken. Ann. d. Phys. **32**, 88—90, 1910.

E. Würschmidt, Über die Anregbarkeit von Entladungsröhren mit Glühkathode und ihre Verwendbarkeit für die drahtlose Telegraphie. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 361–375, 1910.

G. Gehlhoff, Der Kathodenfall in Argon an Kalium und seine Herabsetzung durch den lichtelektrischen Effekt. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 411—413, 1910.

S. Marsh, Über die Charakteristiken eines mit einer Wehnelt-Kathode versehenen Geißlerschen Rohres. Ann. d. Phys. **32**, 438—458, 1910.

S. Marsh, Über die Potentialverteilung an der Anode eines mit Wehnelt-Kathode versehenen Geißlerschen Rohres. Ann. d. Phys. **32**, 520 bis 548, 1910.

Gouy, Sur l'action mutuelle de deux cathodes dans le champ magnétique. C. R. **150**, 1652—1655, 1910.

J. Trowbridge, Discharges of electricity through hydrogen. Proc. Amer. Acad. **45**, 453—463, 1910.

F. E. Nipher, Canal-ray effects in open air discharge. Science **31**, 628 bis 629, 1910.

G. Gehlhoff u. **K. Rottgardt,** Elektrische und optische Messungen bei der Glimmentladung in Natrium- und Kaliumdampf. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 492—505, 1910.

J. E. Lilienfeld, Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Ann. d. Phys. **32**, 673—738, 1910.

A. Wehnelt u. **J. Franck,** Über Beziehungen zwischen Faradayschem Gesetz und Gasentladungen. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 444—456, 1910.

C. D. Child, Relation between temperature of electrodes and voltage of the electric arc. Phys. Rev. **30**, 311–321, 1910.

A. Perot, Sur l'arc au mercure dans le vide. C. R. **150**, 1515—1517, 1910.

A. Perot, Sur quelques particularités de l'arc au mercure dans le vide. C. R. **150**, 1684—1687, 1910.

G. Lange, Beiträge zur Kenntnis der Lichtbogenhysteresis. Ann. d. Phys. **32**, 589—647, 1910.

E. Bouty, Cohésion diélectrique du néon et de ses mélanges. Analyse

quantitative fondée sur la mesure de la cohésion diélectrique. C. R. **150**, 1380—1383, 1910.

E. Bouty, Nouvelle mesure de la cohésion diélectrique de l'argon. C. R. **150**, 1643—1647, 1910.

D. Owen, Short spark gaps. Electric. **65**, 480—482, 1910.

F. E. Nipher, The critical spark length. Science **31**, 744, 1910.

P. Villard et **H. Abraham,** Sur l'existence de deux potentiels explosifs. C. R. **150**, 1286—1289, 1910.

E. Valentin, Messung der Funkenkonstanten in Luft, Chlor, Brom- und Joddämpfen bei verschiedenen Drucken. 40 S. Diss. Rostock 1910.

P. Nordmeyer, Über Funkenpotentiale bei zwei hintereinander geschalteten Funkenstrecken. Jahrb. d. drahtl. Telegr. **3**, 334—341, 1910.

W. Eickhoff, Zur Kenntnis des Funkenwiderstandes. Jahrb. d. drahtl. Telegr. **3**, 570—571, 1910.

G. Quincke, Über elektrische Staubfiguren auf Isolatoren und durchgehende, reflektierte, sekundäre und rückläufige Strahlen. Ann. d. Phys. **32**, 91—147, 1910.

A. W. Porter, Electrical discharges over photographic plates. Nat. **83**, 142—143, 1910.

W. Lermantoff, Electrical discharges figures. Nat. **84**, 72, 1910.

3. Elektrische Strahlen.

J. J. Thomson, On the scattering of rapidly moving electrified particles. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 465—471, 1910.

J. Boussinesq, Sur l'applicabilité probable, aux rayons ou courants cathodiques, du principe de la constance de la masse. C. R. **151**, 5—10, 1910.

A. Bestelmeyer, Erwiderung auf die Antwort des Herrn A. H. Bucherer. Ann. d. Phys. **32**, 231—235, 1910.

O. Hahn, Über Gesetzmäßigkeiten bei der Emission von β-Strahlen und über die Absorption derselben in Materie. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 468—474, 1910.

O. v. Baeyer and **O. Hahn,** Magnetic deflection of β-rays. Nat. **83**, 369, 1910.

O. v. Baeyer u. **O. Hahn,** Magnetische Linienspektren von β-Strahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 488—493, 1910.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Eine neue β-Strahlung beim Thorium X; Analogien in der Uran- und Thoriumreihe. Phys. Zeitschr. **11**, 493—497, 1910.

J. A. Crowther, On the transmission of β-rays. Proc. Cambr. Soc. **15**, 442—458, 1910.

H. W. Schmidt, Beitrag zur Frage über den Durchgang der β-Strahlen durch Materie. Teil II. Phys. Zeitschr. **11**, 262—273, 1910.

W. A. Borodowsky, Absorption of β-rays from radium by solutions and liquids. Phil. Mag. **19**, 605—619, 1910.

R. D. Kleeman, The ionization of various gases by the β-rays of actinium. Proc. Roy. Soc. **83**, 530—533, 1910.

W. H. Bragg, The secondary radiation produced by the beta rays of radium. Phys. Rev. **30**, 638–640, 1910.

R. T. Beatty, The production of cathode particles by homogeneous Röntgen radiations. Proc. Cambr. Soc. **15**, 416—422, 1910.

L. Dunoyer, Sur une nouvelle circonstance de formation des rayons cathodiques. C. R. **150**, 970—973, 1910.

W. Pawlow, Positive Elektronen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, phys. T., Anhang 60—77, 1910.

W. Wien, Positive und negative Ionen in den Kanalstrahlen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs. Phys. Zeitschr. **11**, 377—379, 1910.

H. v. Dechend u. **W. Hammer,** Über positive Strahlen. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. B. **18**, 67—71, 1910.

H. v. Dechend u. **W. Hammer,** Szintillation bei Kanalstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 531—532, 1910.

D. Owen, Positive electricity. Electric. **65**, 152—154, 1910.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Das magnetische Spektrum und das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 414—419, 1910.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Bemerkung zu unserer Mitteilung: Das magnetische Spektrum und das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 490, 1910.

J. Königsberger u. **J. Kutschewski,** Beobachtungen über Lichtemission und Kanalstrahlen. Ber. Heidelb. Ak. 1910, Nr. 4.

J. Königsberger u. **J. Kutschewski,** Beobachtungen an Kanalstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 538—548, 1910.

J. Königsberger u. **J. Kutschewski,** Beobachtungen an Kanalstrahlen. II. Ber. Heidelb. Ak. 1910, Nr. 13.

B. Straßer, Beobachtungen am Doppler-Effekt bei Wasserstoffkanalstrahlen. Ann. d. Phys. **31**, 890—918, 1910.

L. Silla, Sui raggi magnetici. N. Cim. **19**, 149—176, 1910.

F. E. Nipher, Canal-ray effects in open air discharge. Science **31**, 628—629, 1910.

L. Wertenstein, Sur le parcours des projections radioactives. C. R. **150**, 869—872, 1910.

G. Weichardt, Elektrische Zählmethode der α-Teilchen und Prüfung der physikalischen Konstanten. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, phys. T., Anhang 87—96, 1910.

M. Reinganum, Veränderung der Reichweite von α-Strahlen durch elektrische Potentiale. Ber. Heidelb. Ak. 1910, Nr. 8.

O. Hahn, Über die Erscheinungen des radioaktiven Rückstoßes. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 296—312, 1910.

H. Geiger, The scattering of the α-particles by matter. Proc. Roy. Soc. **83**, 492—504, 1910.

S. Kinoshita, The photographic action of the α-particles emitted from radioactive substances. Proc. Roy. Soc. **83**, 432—453, 1910.

4. Die Ionen in Metallen.

R. Schenk, Elektronentheoretische Studien an metallischen festen Lösungen. Ann. d. Phys. **32**, 261—290, 1910.

W. Gürtler, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen und ihren Temperaturkoeffizienten. III. Phys. Zeitschr. **11,** 476—479, 1910.

E. Rudolfi, Über Thermoelektrizität von Legierungen. I. Zeitschr. f. anorg. Chem. **67,** 65—96, 1910.

W. Broniewski, Sur les propriétés thermo-électriques des alliages. Metall. **7,** 341—367, 1910.

E. van Aubel, Sur les sens des courants thermoélectriques. Rev. gén. des sc. **20,** 977—986.

W. Haken, Beitrag zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen. Ann. d. Phys. **32,** 291—336, 1910.

G. v. Hevesy u. E. Wolff, Über das Silber-Nickel-Thermoelement. Phys. Zeitschr. **11,** 473—476, 1910.

Ch. H. Lees, On the laws regarding the direction of thermoelectric currents enunciated by M. Thomas. Phil. Mag. **19,** 508—512, 1910.

O. Berg, Über den Thomsoneffekt in Kupfer, Eisen und Platin. Ann. d. Phys. **32,** 477—519, 1910.

H. Pécheux, Résistivité du nickel, de l'aluminium marchands et de leurs alliages. Lum. électr. **10,** 232—239, 1910.

H. Gewecke, Über die Einwirkung von Strukturänderungen auf die physikalischen, insbesondere elektrischen Eigenschaften von Kupferdrähten und über die Struktur des Kupfers in seinen verschiedenen Behandlungsstadien. 93 S. Diss. Darmstadt 1909.

C. Barus, On the probability of an inherent relation of the electrical resistance and the hardness of steel. Phys. Rev. **30,** 347—349, 1910.

J. Königsberger u. K. Schilling, Über Elektrizitätsleitung in festen Elementen und Verbindungen. I. Minima des Widerstandes, Prüfung auf Elektronenleitung, Anwendung der Dissoziationsformeln. Erster Teil. Ann. d. Phys. **32,** 179—230, 1910.

C. F. Marvin, Note on the relation between the temperature and the resistance of nickel. Phys. Rev. **30,** 522—528, 1910.

A. A. Somerville, Temperature coefficients of electrical resistance. Phys. Rev. **30,** 532—534, 1910.

S. C. Laws, The change of resistance of metals in a magnetic field at different temperatures. Phil. Mag. **19,** 685—699, 1910.

R. Seidler, Über den Wechselstrom-Gleichstromeffekt am Wismutdraht. Ann. d. Phys. **32,** 337—381, 1910.

5. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

R. Lorenz, Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. IV. Die Koinzidenz der Durchmesser der Atome und derjenigen von Ionen, welche dem Lösungsmittel fremd sind. Zeitschr. f. phys. Chem. **72,** 252—255, 1910.

S. W. Serkov, Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen und der Zustand des gelösten Stoffes. Zeitschr. f. phys. Chem. **73,** 557—577, 1910.

M. Bodenstein, Spezielle anorganische Elektrochemie. Zeitschr. f. Elektroch. **16,** 533—539, 1910.

Gouy, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. Journ. de phys. **9**, 457—468, 1910.

A. M. Clover and **H. C. Jones,** The conductivities, dissociations and temperature coefficients of conductivity between 35° and 80° of solutions of a number of salts and organic acids. Amer. Chem. Journ. **43,** 187 bis 223, 1910.

P. Walden, Über die elektrische Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen bei tiefen Temperaturen. Zeitschr. f. phys. Chem. **78,** 257—268, 1910.

A. H. W. Aten, Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen. Zeitschr. f. phys. Chem. **78,** 578—597, 624—637, 1910.

M. Le Blanc u. **F. Kerschbaum,** Elektrizitätsleitung durch festes Chlorsilber. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 242—244, 1910.

M. Le Blanc u. **F. Kerschbaum,** Elektrizitätsleitung durch Glas. Zeitschr. f. phys. Chem. **72,** 462—507, 1910.

A. Heydweiller u. **F. Kopfermann,** Zur Kenntnis der Glaselektrolyse. Ann. d. Phys. **32,** 739—748, 1910.

G. Schulze, Bemerkungen zur Untersuchung der Wechselstromvorgänge in Aluminiumzellen. Ann. d. Phys. **31,** 1053—1062, 1910.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

A. Magnus, Über die Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Messungen. Zeitschr. f. Elektroch. **16,** 273—275, 1910.

A. Smits u. **A. H. W. Aten,** Über photo- und elektrochemische Gleichgewichte. Zeitschr. f. Elektroch. **16,** 264—267, 1910.

W. Nernst, Neuere Entwicklung der Theorie der galvanischen Elemente. Zeitschr. f. Elektroch. **16,** 517—522, 1910.

F. Krüger, Über galvanische Polarisation. Zeitschr. f. Elektroch. **16,** 522 bis 533, 1910.

G. Ercolini, Sulla polarizzazione degli elettrodi. N. Cim. **19,** 363—374, 1910.

K. Bennewitz, Beiträge zur Frage der Zersetzungsspannung. Zeitschr. f. phys. Chem. **72,** 202—224, 1910.

W. C. Mc. C. Lewis, Note on the energy of a „double-layer" condenser of electronic origin. Phil. Mag. **19,** 573—575, 1910.

Th. W. Richards u. **J. H. Wilson,** Elektrochemische Untersuchung flüssiger Amalgame von Thallium, Indium und Zinn. I. Zeitschr. f. phys. Chem. **72,** 129—164, 1910.

Th. Richards u. **R. N. Garrod-Thomas,** Elektrochemische Untersuchung flüssiger Amalgame von Zink, Kadmium, Blei, Kupfer und Lithium. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **72,** 165—201, 1910.

A. J. Allmand, Ein Beitrag zur Kenntnis der elektromotorischen Eigenschaften der Quecksilberoxyde. Zeitschr. f. Elektroch. **16,** 254—263, 1910.

C. Schaper, Über das Oxydationspotential der Oxalate des Eisens und des Oxalations. Zeitschr. f. phys. Chem. **72,** 308—322, 1910.

N. Titlestad, Photo-Voltaketten mit Urano- und Uranylsulfat. Zeitschr. f. phys. Chem. **72,** 257—307, 1910.

F. E. Smith, On Cadmium amalgams and the Weston normal cell. Proc. Phys. Soc. London **22,** 11—41, 1910.

G. A. Hulett, The cathode equilibrium in the Weston standard cell. Phys. Rev. **30,** 640—655, 1910.

F. Foerster u. **V. Herold,** Über die Vorgänge im Eisennickelsuperoxydsammler. III. Das Verhalten der Eisenelektrode. Zeitschr. f. Elektroch. **16,** 461—498, 1910.

A. Zinglé, Über thermoelektromotorische Kräfte in Elektrolyten. 46 S. Basel 1909.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. A. Lorentz, Die Hypothese der Lichtquanten. Phys. Zeitschr. **11,** 349—354, 1910.

G. W. Walker, Die anfängliche beschleunigte Bewegung elektrisch geladener Systeme von endlicher Ausdehnung und die Reaktion infolge der dabei auftretenden Strahlung. Phys. Zeitschr. **11,** 320—322, 1910.

J. H. Poynting, The pressure of light against the source: the recoil from light. Proc. Roy. Soc. **83,** 534—546, 1910.

H. Bateman, Correction to Mr. H. Bateman's paper on the reflexion of light at an ideal mirror moving with a uniform velocity of translation. Phil. Mag. **19,** 824, 1910.

V. Varičak, Die Reflexion des Lichtes an bewegten Spiegeln. Phys. Zeitschr. **11,** 586—587, 1910.

E. Madelung, Molekulare Eigenschwingungen. Nachtrag zu meiner früheren Mitteilung. Gött. Nachr. 1910, 43—58.

H. Bateman, Elementare Elektronensysteme. Phys. Zeitschr. **11,** 318 bis 320, 1910.

F. B. Pidduck, Energie und Impuls eines ellipsoidischen Elektrons. Proc. Math. Soc. **7,** 90—100, 1909.

A. Garbasso, Il moto di un elettrone nel campo magnetico. N. Cim. **19,** 380—384, 1910.

W. C. Baker, „Bound Mass" and the Fitzgerald Lorentz contraction. Phys. Rev. **30,** 634—637, 1910.

M. Abraham, Die Bewegungsgleichungen eines Massenteilchens in der Relativtheorie. Phys. Zeitschr. **11,** 527—531, 1910.

V. Varičak, Die Relativtheorie und die Lobatschefskijsche Geometrie. Phys. Zeitschr. **11,** 287—293, 1910.

T. Levi-Civita, Über Lorentz-Einsteinsche starre Bewegungen. (Auszug aus einem Briefe an Herrn Prof. G. Herglotz in Leipzig.) Ann. d. Phys. **32,** 236—240, 1910.

G. Nordström, Zur elektromagnetischen Mechanik. Phys. Zeitschr. **11,** 440 bis 445, 1910.

M. Born, Zur Elektrodynamik bewegter Körper. Verh. D. Phys. Ges. **12,** 457—467, 1910.

A. Szarvassi, Das Prinzip der Erhaltung der Energie und die Theorie der elektromagnetischen Erscheinungen im bewegten Körper. Wien. Ber. **119,** 281—336, 1910.

H. Witte, Besonderes und Allgemeines zur Weltätherfrage; eine Erwiderung auf einen Artikel von Herrn V. Bjerknes. Ann. d. Phys. **32**, 382 bis 410, 1910.

H. Witte, Nachträge zur Ätherfrage. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 205—261, 1910.

A. E. Haas, Über die elektrodynamische Bedeutung des Planckschen Strahlungsgesetzes und über eine neue Bestimmung des elektrischen Elementarquantums und der Dimensionen des Wasserstoffatoms. Wien. Ber. **119**, 119—144, 1910.

A. E. Haas, Der Zusammenhang des Planckschen elementaren Wirkungsquantums mit den Grundgrößen der Elektronentheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 261—268, 1910.

A. E. Haas, Über eine neue theoretische Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums und des Halbmessers des Wasserstoffatoms. Phys. Zeitschr. **11**, 537—538, 1910.

F. Ehrenhaft, Über eine neue Methode zur Messung von Elektrizitätsmengen an Einzelteilchen, deren Ladungen die Ladung des Elektrons erheblich unterschreiten und auch von dessen Vielfachen abzuweichen scheinen. Phys. Zeitschr. **11**, 619—630, 1910.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

J. Kunz, The absolute values of the moments of the elementary magnets of iron, nickel and magnetite. Phys. Rev. **30**, 359—370, 1910.

A. R. Colley, Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum von Benzol, Toluol und Azeton. Phys. Zeitschr. **11**, 324—331, 1910.

N. Obolensky, Über die Dispersion im elektrischen Spektrum des Petroleums. Phys. Zeitschr. **11**, 433—440, 1910.

H. E. J. G. Du Bois and **K. Honda,** The thermomagnetic properties of elements. Proc. Amsterdam **12**, 596—602, 1910.

K. Honda, Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente. Ann. d. Phys. **32**, 1027—1063, 1910.

K. Honda, Die Magnetisierung einiger Legierungen als Funktion ihrer Zusammensetzung und Temperatur. Ann. d. Phys. **32**, 1003—1026, 1910.

P. Weiss et **K. Onnes,** Sur les propriétés magnétiques du manganèse, du vanadium et du chrome. C. R. **150**, 687—689, 1910.

P. Weiss et **K. Onnes,** L'intensité d'aimantation à saturation aux très basses températures. C. R. **150**, 686—687, 1910.

P. Weiss et **K. Onnes,** Recherches sur l'aimantation aux très basses températures. Journ. de phys. **9**, 555—584, 1910.

C. F. Burgess and **J. Aston,** Magnetic and electric properties of iron-nickel alloys. Met. and Chem. Engin. **8**, 23—26, 1910.

C. F. Burgess and **J. Aston,** Magnetic and electrical properties of iron copper alloys. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **16**, 241—255, 1909.

C. F. Burgess and **J. Aston,** Magnetic properties of electrolytic iron and commercial steels. Met. and Chem. Engin. **8**, 191—194, 1910.

C. F. Burgess and **J. Aston,** Magnetic and electrical properties of iron-silicon alloys. Met. and Chem. Engin. **8**, 131—133, 1910.

P. Pasqual, Mesure de susceptibilités magnétiques des corps solides. C. R. **150**, 1054—1056, 1910.

P. Pasqual, Analyse magnétique de quelques groupements chromophoriques. C. R. **150**, 1167—1169, 1910.

H. K. Onnes and **A. Perrier,** Researches on the magnetization of liquid and solid oxygen. Proc. Amsterdam **12**, 799—835, 1910.

P. Weiss and **H. K. Onnes,** Researches on magnetization at very low temperatures. Proc. Amsterdam **12**, 649—677, 1910.

S. Hilpert, Über die magnetischen Eigenschaften der Modifikationen des Eisens. Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 390—394, 1910.

F. Hegg, Etude thermomagnétique sur les ferro-nickels. Arch. sc. phys. et nat. **29**, 592—617, 1910.

G. Urbain, Sur l'analyse magnéto-chimique des terres rares. C. R. **150**, 913—915, 1910.

Ch. Maurain, Variation avec la température des propriétés magnétiques du fer dans les champs magnétiques faibles. C. R. **150**, 777—780, 1910.

C. Asmus, Magnetische Untersuchungen. a) Der Einfluß der stufenweisen Magnetisierung auf den magnetischen Endzustand in Kobalt. b) Deformation infolge von Magnetisierung. 50 S. Diss. Halle 1910.

H. Ollivier, Réaimantation spontanée du fer. C. R. **150**, 1051—1054, 1910.

W. Brown, Permanent steel magnets. Scient. Proc. Dublin Soc. **12**, 312 bis 320, 1910.

Ch. Maurain, Variation avec la température des propriétés magnétiques du fer dans les champs magnétiques faibles. Aimantation anhystérétique à température élevée. Ann. chim. phys. **20**, 353—389, 1910.

S. Hilpert, Über die magnetischen Eigenschaften der Modifikationen des Eisens. Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 390—394, 1910.

H. G. Dorsey, Magnetostriction iron-carbon alloys. Phys. Rev. **30**, 698 bis 719, 1910.

A. Droz, Loi d'approche à la saturation et détermination de l'intensité d'aimantation à saturation en valeur absolue. Arch. sc. phys. et nat. **29**, 290—309, 1910.

P. Weiss, Mesure de l'intensité d'aimantation à saturation en valeur absolue Journ. de phys. **9**, 373—393, 1910.

R. Otani, Effect of longitudinal stress on the magnetization of volcanic rocks. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 190—197, 1910.

L. Schames, Über die Abhängigkeit der Permeabilität des Eisens von der Frequenz bei Magnetisierung durch ungedämpfte Schwingungen. Jahrb. d. drahtl. Tel. **3**, 343—351, 1910.

H. G. Möller, Über die Berechnung des Wirbelstromes im Eisen. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 385—402, 1910.

G. Vallauri, Magnetizzazione del ferro per effetto di due campi ortogonali. N. Cim. **19**, 245—284, 1910.

E. P. Adams, On contact difference of potential in a magnetic field. Phys. Rev. **30**, 371—376, 1910.

V. Posejpal, Sur l'influence du champ magnétique sur les différences de

potentiels de Volta et sur les forces électromotrices d'aimantation. Journ. de phys. **9**, 316—326, 1910.

R. Seidler, Über den Wechselstrom-Gleichstromeffekt am Wismutdraht. Ann. d. Phys. **32**, 337—381, 1910.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

P. Saurel, On the thermodynamics of black radiation. Phys. Rev. **30**, 350—355, 1910.

P. Saurel, On Wien's displacement law. Phys. Rev. **30**, 356—358, 1910.

M. Laue, Die Wärmestrahlung in absorbierenden Körpern. Ann. d. Phys. **32**, 1085—1094, 1910.

E. Bauer et **M. Moulin,** La constante de loi de Stefan. Journ. de phys. **9**, 468—490, 1910.

P. C. Nutting, Luminosity and temperature. Bull. Bur. of Stand. **6**, 337 bis 346, 1910

H. Rubens u. **E. Hagen,** Änderung des Emissionsvermögens der Metalle mit der Temperatur im kurzwelligen ultraroten Spektrum. Berl. Ber. 1910, 403.

E. Hagen u. **H. Rubens,** Über die Änderung des Emissionsvermögens der Metalle mit der Temperatur im kurzwelligen ultraroten Spektrum. Berl. Ber. 1910, 467—487.

T. Royds, Das Reflexionsvermögen schwarzer Flächen. Phys. Zeitschr. **11**, 316—318, 1910.

Ch. Féry et **Ch. Chéneveau,** La loi du rayonnement lumineux des lampes à incandescence. Journ. de phys. **9**, 397—409, 1910.

G. Leimbach, Die Strahlungseigenschaften der elektrischen Glühlampen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 333—360, 365—380, 1910.

H. Kayser, Die Bedeutung der Temperatur bei der Strahlung. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 151—156, 1910.

V. Polara, Sul potere emissivo dei corpi neri. N. Cim. **19**, 329—334, 1910.

W. W. Coblentz, Selective radiation from various solids. II. Bull. Bur. of Stand. **6**, 301—319, 1910.

E. Brunè, Emissioni date da corpi incandescenti. N. Cim. **19**, 177—181, 1910.

W. J. Humphreys, Radiation and absorption. Astrophys. Journ. **31**, 281 310, 1910.

N. Andrejew, Theoretische und experimentelle Untersuchungen über den Einfluß auf die Dispersion des Lichtes. 43 S. Diss. Basel 1909.

W. Meier, Untersuchungen über Dispersion und Absorption bei Metallen für das sichtbare und ultraviolette Spektrum. Ann. d. Phys. **31**, 1017 bis 1049, 1910.

F. Henning, Über ein Spektralpyrometer und einige optische Konstanten von Metallen. Zeitschr. f. Instrkd. **30**, 61—75, 1910.

C. Zakrzewski, Über die Dispersion einiger Metalle im sichtbaren Spektrum. Erste Mitteil. Krak. Anz. 1910, 77—89.

W. W. Coblentz, Note on the reflecting power of tantalum, tungsten and molybdenum. Phys. Rev. **30**, 645—647, 1910.

L. Rolla, Su l'ottica dell' oro colloidale. N. Cim. **19**, 208—214, 1910.

K. Schaefer, Die Bedeutung der Absorptionsspektren für chemische Probleme. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 268—278, 1910

C. H. Jones and **W. W. Strong,** The absorption spectra of certain uranous and uranyl compounds. Phil. Mag. **19**, 566—572, 1910.

H. C. Jones and **W. W. Strong,** The absorption spectra of solutions; a possible method for detecting the presence of intermediate compounds in chemical reactions. Amer. Chem. Journ. **43**, 224—231, 1910.

H. C. Jones et **W. W. Strong,** Spectres d'absorption des solutions. Possibilité d'une méthode pour déterminer la présence de composés intermédiaires dans les réactions chimiques. Journ. chim. phys. **8**, 131 bis 134, 1910.

J. E. Purvis, The absorption spectra of p-toluidine, m-xylidine and of their condensation products with acetaldehyde. Journ. chem. soc. **97**, 644—650, 1910.

P. E. Purvis, The absorption spectra nicotine, coniine and quinoline as vapours, liquids and in solution. Journ. chem. soc. **97**, 1035—1041, 1910.

Cl. Smith and **C. H. Watts,** Absorption spectra and melting-point curves of aromatic diazoamines. Journ. chem. soc. **97**, 644—650, 1910.

E. Ch. C. Baly, W. B. Tuck and **E. G. Marsden,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. XIV. The aromatic nitrocompounds and the quinonoid theory. Journ. chem. soc. **97**, 571—593, 1910.

C. R. Crymble, A. W. Stewart u. **R. Wright,** Studien über Absorptionsspektren. I. Gesättigte Jodverbindungen. Chem. Ber. **43**, 1183 bis 1187, 1910.

C. R. Crymble, A. W. Stewart u. **R. Wright,** Studien über Absorptionsspektren. II. Die Farbe des Azobenzols. Chem. Ber. **43**, 1188—1191. 1910.

C. R. Crymble, A. W. Stewart u. **R. Wright,** Studien über Absorptionsspektren. III. Die Spektra von Metaisomeren. Chem. Ber. **43**, 1191 bis 1193, 1910.

K. Auwers u. **F. Eisenlohr,** Spektrochemische Untersuchungen. (1. Mitteilung.) Über Refraktion und Dispersion von Kohlenwasserstoffen, Aldehyden, Ketonen, Säuren und Estern mit einem Paar konjugierter Doppelbindungen. Journ. f. prakt. Chem. **82**, 65—180, 1910.

K. Schaefer, Über die Absorptionsspektren der Nitrate. Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 212—234, 257—282, 1910.

J. Königsberger u. **K. Küpferer,** Über einen Zusammenhang zwischen Bandenspektum und chemischer Dissoziation. Phys. Ztschr. **11**, 568 bis 571, 1910.

F. L. Cooper, The absorption spectra of certain salts in aqueous and nonaqueous solutions. Astrophys. Journ. **31**, 339—363, 1910.

W. Mies, Das Absorptionsspektrum der drei Xylole im Ultriaviolett. Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 287—291, 1910.

W. W. Coblentz, Note on water of crystallisation. Phys. Rev. **30**, 322 bis 327, 1910.

F. Lowater, The absorption spectrum of sulphur dioxide. Astrophys. Journ. **31**, 311—338, 1910.

W. N. Hartley, The colour of pure water. Nat. **83**, 487—488, 1910.

H. T. Barnes, Colour of water and ice. Nat. **83**, 188, 1910.

B. Stahl, Absorptionsspektra der verdünnten Lösungen von Neodymsalzen. Le Rad. **6**. 215—219, 1909.

H. Rubens and **H. Hollnagel,** Measurements in the extreme infrared spectrum. Phil. Mag. **19**, 761—782, 1910.

O. Lehmann, Pseudoisotropie und Schillerfarben bei flüssigen Kristallen. Phys. Ztschr. **11**, 575—586, 1910.

F. A. Lindemann, Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen. Phys. Ztschr. **11**, 609—612, 1910.

K. A. Hofmann, Über das Spektrum von Neo-Erbiumoxyd. Münchn. Ber. **1909**, 1—4.

Cl. Schaefer u. **G. Groß,** Untersuchungen über die Totalreflexion. Ann. d. Phys. **32**, 648—672, 1910.

Cl. Schaefer, Über die Bestimmung der Elektronenzahl aus der Dispersion. Ann. d. Phys. **32**, 883—888, 1910.

L. N. G. Filon, Measurements of the absolute indices of refraction in strained glass. Proc. Roy. Soc. **83**, 572—579, 1910.

C. Chéneveau, Sur les pouvoirs réfringents spécifiques ou les constantes optiques des corps dissous dans les dissolutions très étendues. C. R. **150**, 866—869, 1910.

E. van Aubel, Über die Pulfrichsche Beziehung zwischen der Volumenkontraktion und dem Brechungsvermögen von Flüssigkeitsgemischen. Phys. Ztschr. **11**, 417—419, 1910.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. Ley u. **W. Gräfe,** Über den Nachweis des Zustandes von chemischen Ringsystemen mit Hilfe ultravioletter Fluoreszenz. Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 294—300, 1910.

P. Pokotilo, Fluoreszenz. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, Anhang 143 bis 160, 1910.

J. J. Thomson, On the phosphorescence observed on the glass of vacuum tubes when the pressure is not very low. Proc. Cambr. Soc. **15**, 482, 1910.

R. W. Wood, Fluorescent absorption. Nat. **83**, 312, 1910.

E. Goldstein, Über einen besonderen Typus diskontinuierlicher Emissionsspektra fester Körper. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 376—384, 1910. Phys. Zeitschr. **11**, 430—433, 1910.

F. Dienert, De la recherche de substances fluorescentes dans quelques eaux minérales. C. R. **150**, 891—893, 1910.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies in luminescence. XI. The distribution of energy in fluorescence spectra. Phys. Rev. **30**, 328—346, 1910.

C. A. Pierce, Studies in thermoluminescence. III. The distribution of

energy in the luminescence spectrum of Sidot blende. Phys. Rev. **30**, 663—673, 1910.

R. C. Gibbs, The effect of temperature on fluorescence and absorption. II. Fluorescence and absorption of canary glass at low temperatures. Phys. Rev. **30**, 377—384, 1910.

A. Pochettino, Sul fenomeni di luminescenza in alcune sostanze organiche. N. Cim. **19**, 118—127, 1910.

H. et **J. Becquerel** et **H. K. Onnes**, Phosphorescence de sels d'uranyle aux très basses températures. C. R. **150**, 647—652, 1910.

H. et **J. Becquerel** et **H. K. Onnes,** Phosphorescence de sels d'uranyle aux très basses températures. Ann. chim. phys. **20**, 145—165, 1910.

H. E. Ives and **W. W. Coblentz,** Luminous efficiency of the fire-fly. Bull. Bur. of Stand. **6**, 321—336, 1910.

D. Gernez, Sur un moyen de restituer aux sulfures alcalino-terreux leurs propriétés phosphorescentes. Ann. chim. phys. **20**, 166—173, 1910.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

E. Bauer, Über die Strahlung und die Temperatur der Flammen. Le Rad. **6** 360—362, 1909.

H. A. Lorentz, Über die Zerstreuung des Lichtes durch Moleküle. Versl. Amsterdam **18**, 650—666, 1910.

P. Lebedew, Die Druckkräfte des Lichtes auf Gase. Ann. d. Phys. **32**, 411—437, 1910.

E. Bauer, Sur l'émission des gaz. C. R. **150**, 1748—1750, 1910.

B. Straßer, Beobachtungen am Doppler-Effekt bei Wasserstoffkanalstrahlen. Ann. d. Phys. **31**, 890—918, 1910.

B. Straßer, Beitrag zur Kenntnis des Kanalstrahlenspektrums. Ann. d. Phys. **32**, 1107—1110, 1910.

J. Königsberger, Über den Temperaturbegriff bei der Lichtemission von Kanalstrahlen. (Nach Versuchen gemeinsam mit J. Kutschewski.) Phys. Ztschr. **11**, 379—389, 1910.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim,** Das magnetische Spektrum und das Doppler-Spektrum der Kanalstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 414 bis 419, 1910.

A. Dufour, Sur la rotation, de l'arc, à mercure dans un champ magnétique. Observation du phénomène de Doppler. C. R. **151**, 60—63, 1910.

Chr. Füchtbauer, Zur Frage der Emission von Spektrallinien durch Temperaturstrahlung. Phys. Ztschr. **11**, 531—532, 1910.

R. Ladenburg, Über die Emission und Absorption des leuchtenden Wasserstoffs. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 549—564, 1910.

L. Puccianti, Nuove esperienze sulla molteplicità spettroscopica nell' arco elettrico. N. Cim. **19**, 397—410, 1910.

G. A. Hemsalech, Sur la durée de l'émission des raies spectrales par les vapeurs lumineuses dans l'étincelle électrique. C. R. **150**, 1743—1746, 1910.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** Sur quelques propriétés électriques et spectroscopiques de l'arc entre métaux. C. R. **150**, 1674—1676, 1910.

E. Angerer, Das positive Bandenspektrum des Stickstoffs und seine Änderung mit der Temperatur. Ann. d. Phys. **32**, 549—576, 1910.

A. Occhialini, Lo spettro di righe nell' arco. N. Cim. **19**, 311—317, 1910.

A. de Gramont et **M. Drecqu,** Sur certaines conditions d'apparition du spectre de bandes attribué au cyanogène. C. R. **150**, 1235—1236, 1910.

G. Meslin, Sur la structure des raies spectrales. C. R. **150**, 1315—1316, 1910.

J. M. Eder u. **E. Valenta,** Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. II. Teil: Dysprosium, Terbium, Erbium (Neoerbium), Gadolinium, Neoholmium, Yttrium, Zirkon, Lanthan, Samarium. Wien. Ber. **119**, 9—41, 1910.

J. M. Eder u. **E. Valenta,** Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. Wien. Ber. **119**, 103—105, 1910.

J. M. Eder u. **E. Valenta,** Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektoren der von Auer v. Welsbach entdeckten Elemente Aldebaranium und Cassiopeïum. Ztsch. f. anorg. Chem. **67**, 102—106, 1910.

E. Goldstein, Über die Darstellung der Grundspektra von Kalium, Rubidium und Cäsium. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 426—443, 1910. Phys. Ztschr. **11**, 560—568, 1910.

F. Croze, Prolongement des spectres de bandes des gaz carbonés dans le rouge extrême et l'infrarouge. C. R. **150**, 1672—1673, 1910.

F. Croze, Prolongement du spectre de bandes de l'azote dans le rouge extrême et l'infra-rouge. C. R. **150**, 860—863, 1910.

E. Domek, Das Emissionsspektrum des Eisenoxyds im elektrischen Lichtbogen. Wien. Ber. **119**, 437—452, 1910.

W. Schwetz, Die Spektren des Wismuts. Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 301 bis 315, 1910.

A. Bachem, Das Bogenspektrum des Zirkons. Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 316—332, 1910.

H. Casaretto, Über das Bandenspektrum, das bei Einführung von Manganchlorür in die Sauerstoff-Leuchtgas-Gebläseflamme entsteht. Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 381—404, 1910.

G. Gehlhoff u. **K. Rottgardt,** Elektrische und optische Messungen bei der Glimmentladung in Natrium- und Kaliumdampf. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 492—505, 1910.

Ch. E. St. John, The absolute wavelengths of the H and K lines of calcium in some terrestrial sources. Astrophys. Journ. **31**, 143—156, 1910.

J. Barnes, Notes on the calcium bands at λ 6382 and λ 6389. Astrophys. Journ. **31**, 175—176, 1910.

R. Rossi, The effect of pressure upon arc spectra. Titanium. Proc. Roy. Soc. **83**, 414—420, 1910.

P. V. Bevan, The absorption spectra of vapours of the alkali metals. Proc. Roy. Soc. **83**, 421—428, 1910.

P. V. Bevan, The absorption spectrum of potassium vapour. Proc. Phys. Soc. London **22**, 72—80, 1910.

G. B. Clinkscales, The absorption of sodium vapor. Phys. Rev. **30**, 594 bis 609, 1910.

D. Roschdestwenski, Zur Untersuchung der anomalen Dispersion in Natriumdämpfen. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 43—55, 1910.

P. S. Carter, Absorption und Fluoreszenz des Rubidiumdampfes. Phys. Ztschr. **11**, 632—633, 1910.

J. E. Purvis, The absorption spectra of the vapours of pyridine and some of its derivatives at different temperatures and pressures. Journ. chem. soc. **97**, 692—714, 1910.

Th. Lyman, The spectrum of a carbon compound in the region of extremely short wave-lengths. Proc. Amer. Acad. **45**, 313—322, 1910.

Cl. Cuthbertson and **M. Cuthbertson**, The refraction and dispersion of argon and redeterminations of the dispersion of helium, neon, krypton and xenon. Proc. Roy. Soc. **84**, 13—15, 1910.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

A. Cotton et **H. Mouton**, Sur la relation de Havelock entre la biréfringence et l'indice de réfraction. C. R. **150**, 857—859, 1910.

A. Cotton et **H. Mouton**, Sur la biréfringence magnétique et électrique des liquides aromatiques et sur la théorie de l'orientation moléculaire. C. R. **150**, 774—777, 1910.

A. Cotton et **H. Mouton**, Sur la biréfringence magnétique des liquides purs. Comparaison avec le phénomène électro-optique de Kerr. Ann. chim. phys. **20**, 194—275, 1910.

P. Zeeman and **B. Winawer**, The magnetic separation of absorption lines in connexion with sun-spot spectra. (I) Proc. Amsterdam **12**, 584—596, 1910.

P. Zeeman and **B. Winawer**, The magnetic separation of absorption lines in connection with sun-spot spectra. (II) Proc. Amsterdam **13**, 35—44, 1910.

P. Zeeman, Le degré de perfection de la polarisation circulaire des raies décomposées dans un champ magnétique. Arch. Néerl. **15**, 179—191, 1910.

P. Zeeman u. **B. Winawer**, Die magnetische Aufspaltung von Absorptionslinien im Zusammenhange mit dem Spektrum der Sonnenflecken. Erste Mitteilung. Phys. Ztschr. **11**, 553—560, 1910.

A. Dufour, Sur les triplets dissymmétriques. Exemple d'une dissymmétrie de position proportionnelle au carré du camp magnétique. C. R. **150**, 614—615, 1910.

A. Dufour, Dissymmétries dans le phénomène de Zeeman présenté par certaines raies et certaines bandes des spectres d'émission des vapeurs. Journ. de phys. **9**, 277—297, 1910.

H. Nagaoka, Zeeman effect of the yellow mercury line λ 5770. Nat. **83**, 273—277, 1910.

O. M. Corbino, Sulla origine di alcune gravi anomalie recentemente osservate nello studio del fenomeno Zeeman. Lincei Rend. **19**, 425—430, 466—470, 1910.

O. M. Corbino, Sulle anomalie del fenomeno Zeeman. Lincei Rend. **19,** 687—690, 1910.

O. M. Corbino, Distribution des lignes isodynamiques entre les pôles d'un électroaimant et anomalies du phénomènes de Zeeman. Arch. sc. phys. et nat. **29,** 577—591, 1910.

O. M. Corbino, Die Verteilung der Isodynamen zwischen den Polen eines Elektromagnets und Anomalien des Zeemanphänomens. Phys. Ztschr. **11,** 521—526, 1910.

O. M. Corbino, Sul fenomeno Majorana nei campi oscillatori. Lincei Rend. **19,** 743—746, 1910.

M. Tenani, Sul comportamento magneto-ottico di alcune linee spettrali. Lincei Rend. **19,** 198—201, 1910.

L. Tieri, Il fenomeno Majorana in campi magnetici prodotti da scariche oscillatorie. Lincei Rend. **19,** 377—381, 1910.

M. Tenani, Sulla origine di alcune gravi anomalie recentemente osservate nello studio del fenomeno di Zeeman e su un nuovo metodo per lo studio di un campo magnetico. Lincei Rend. **19,** 544—548, 1910.

P. P. Koch, Bemerkung zu dem behaupteten Unterschied zwischen longitudinalem und transversalem Zeemaneffekt. Phys. Ztschr. **11,** 612 bis 614, 1910.

J. Guadet, Sur une méthode d'observation et d'étude du phénomène de Zeeman. Ann. chim. phys. **20,** 283—288, 1910.

G. Meslin, Dichroisme magnétique des liqueurs constituées par la sidérose et orientation des cristaux de sidérose dans le champ. Journ. de phys. **9,** 393—397, 1910.

G. Vieth, Über die magnetische Drehung der Polarisationsebene in kristallinisch-flüssigen Substanzen. Phys. Ztschr. **11,** 526—527, 1910.

St. Loria, The magneto-optic Kerr-effect in ferromagnetic compounds and alloys. Proc. Amsterdam **12,** 835—815, 1910.

O. D. Tauern, Über das Auftreten des Kerrphänomens in Gläsern und über eine Bestimmung der Kerrkonstanten für Schwefelkohlenstoff. Ann. d. Phys. **32,** 1107—1110, 1910.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

L. Vegard, On the polarization of X-rays compared with their power of exciting high velocity cathode rays. Proc. Roy. Soc. **83,** 379—393, 1910.

R. T. Beatty, The production of cathode particles by homogeneous Röntgen radiations. Proc. Cambr. Soc. **15,** 416—422, 1910.

J. L. Glasson, Secondary Röntgen rays from metallic salts. Proc. Cambr. Soc. **15,** 437—441, 1910.

J. C. Chapman and **S. H. Piper,** On secondary homogeneous X-radiation. Phil. Mag. **19,** 897—903, 1910.

L. S. Mc Dowell, Some electrical properties of selenium. II. The recovery from excitation by X-rays. Phys. Rev. **30,** 474—481, 1910.

E. Meyer, Über die Struktur der γ-Strahlen. Berl. Ber. **1910,** 647—662. Jahrb. d. Rad. u. El. **7,** 279—295, 1910.

E. v. Schweidler, Zur experimentellen Entscheidung der Frage nach der Natur der γ-Strahlen. II. Mitteilung. Phys. Ztschr. **11**, 614—619, 1910.

F. and **W. M. Soddy** and **A. S. Russell,** The question of the homogeneity of γ-rays. Phil. Mag. **19**, 725—757, 1910.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

A. N. Meldrum, The development of the atomic theory: (1) Bertollet's doctrine of variable proportions. Mem. Manchester Soc. **54**, Nr. 7, 1910.

A. N. Meldrum, The development of the atomic theory. II. The various accounts of the origin of Dalton's theory. Chem. News **102**, 1—3, 1910.

K. Scheringa, Beziehungen zwischen den Atomgewichten verschiedener Gruppen und dem periodischen System. Chem. Weekblad **7**, 407—409, 1910.

N. Howard, Atomic weight accurately a function of the volution of ideal space-symmetry ratios. Chem. News **101**, 181—182, 205, 265, 1910.

A. Smits, A new theory of the phenomenon allotropy. Proc. Amsterdam **12**, 763—774, 1904.

A. Leduc, Compressibilité des gaz; volumes moléculaires et poids atomiques. Ann. chim. phys. **19**, 441—475, 1910.

Cl. Smith and **C. H. Watts,** Absorption spectra and melting-point curves of aromatic diazoamines. Journ. chem. soc. 97, 562—571, 1910.

E. Ch. C. Baly, W. B. Tuck and **E. G. Marsden,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. XIV. The aromatic nitro-compounds and the quinonoid theory. Journ. chem. soc. **97**, 571—593, 1910.

H. Ley u. **W. Gräfe,** Über den Nachweis des Zustandes von chemischen Ringsystemen mit Hilfe ultravioletter Fluoreszenz. Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 294—300, 1910.

K. Auwers u. **W. A. Roth,** Über Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Chem. Ber. **43**, 1063—1064, 1910.

F. Fischer u. **F. Schröter,** Über neue Metall-Stickstoff-Verbindungen und ihre Stabilität an der Hand des periodischen Systems. Chem. Ber. **43**, 1465—1479, 1910.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

F. Foerster u. **J. Yamasaki,** Über die Elektrolyse der Alkalibromide und die Verzögerungserscheinungen der anodischen Abscheidung der Halogene. Ztschr. f. Elektroch. **16**, 321—355, 1910.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

A. Besson et **L. Fournier,** Réduction des chlorures de bore et d'arsenic par l'hydrogène sous l'influence de l'effluve électrique. C. R. **150**, 872 bis 874, 1910.

W. Holwech, Über die Beziehung der Stickoxydbildung zu den elektrischen und thermischen Eigenschaften kurzer Gleichstrombögen mit gekühlter Anode. Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 369—390, 1910.

L. Houllevigue, Sur la dimension des éléments matériels projetés par les cathodes des tubes à vide. C. R. **150**, 1237—1238, 1910.

L. Houllevigue, Sur la formation des dépôts cathodiques. C. R. **150**, 1683 bis 1684, 1910.

S. Kinoshita, The photographic action of the α-particles emitted from radioactive substances. Proc. Roy. Soc. **83**, 432—453, 1910.

K. Bergwitz, Die chemische Zerlegung des Wassers durch die α-Strahlen des Poloniums. Phys. Ztschr. **11**, 273—275, 1910.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

W. R. Whitney, Einiges über die Chemie des Lichtes. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 147—159, 1910.

A. Smits u. **A. H. W. Aten,** Über photo- und elektrochemische Gleichgewichte. Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 264—267, 1910.

W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. IX. Journ. phys. chem. **14**, 292—319, 1910.

W. D. Bancroft, The photographic plate. III. Journ. phys. chem. **14**, 201 bis 259, 1910.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. Chem. Ber. **43**, 945 bis 949, 1910.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. XV. Lincei Rend. **19**, 364—367, 1910.

N. Titlestad, Photo-Voltaketten mit Urano- und Uranylsulfat. Ztschr. f. phys. Chem. **72**, 257—307, 1910.

G. Ciamicia u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XVII. Chem. Ber. **43**, 1340—1350, 1910; XVIII. Chem. Ber. **43**, 1536—1541, 1910.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. XVI. Lincei Rend **19**, 532—539, 1910; XVII. Lincei Rend. **19**, 645—650, 1910.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Effets chimiques des rayons ultraviolets sur les corps gazeux. Actions de polymérisation. C. R. **150**, 1169 bis 1172, 1910.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Effets chimiques des rayons ultraviolets sur les corps gazeux. Actions oxydantes. Combustions du cyanogène et de'ammoniaque; synthèse de l'acide formique. C. R. **150**, 1327 bis 1329, 1910.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Effets oxydants des rayons ultraviolets sur les corps gazeux. Peroxydation des composés oxygénés de l'azote et du soufre. C. R. **150**, 1517—1520, 1910.

D. Berthelot et **H. Gaudechon**, Synthèse photochimique des hydrates de carbone aux dépens des éléments de l'anhydride carbonique et de la vapeur d'eau, en l'absence de chlorophylle; synthèse photochimique des composés quaternaires. C. R. **150**, 1690—1693, 1910.

M. Lombard, Sur les propriétés chimiques et biologiques des lampes en quartz. Bull. soc. chim. 7, 186—191, 1910.

H. Stobbe u. **G. Posnjak**, Der wahre Zustand des Metastyrols und die Polymerisation des Styrols durch Licht und durch Wärme. Lieb. Ann. **371**, 259—286, 1910.

H. Baubigny, Action de la chaleur et de la lumière sur le sulfite d'argent et ses sulfites doubles alcalins. Formation de dithionate. Ann. chim. phys. **20**, 5—57, 1910.

F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. VI. Photochemische Erscheinungen an Farbstofflösungen. Chem. Ber. **43**, 951—955, 1910.

A. Coehn, Studien über photochemische Gleichgewichte. IV. Das Lichtgleichgewicht Knallgas-Wasserdampf. Chem. Ber. **43**, 880—884, 1910.

W. H. Idzerda, Zur Theorie des latenten Bildes. Ztschr. f. wiss. Photogr. 8, 234—235, 1910.

K. Schaum, Antwort an W. H. Idzerda. Ztschr. f. wiss. Photogr. 8, 235 bis 236, 1910.

A. P. H. Trivelli, Einfluß der Korngröße bei der latenten und sichtbaren photochemischen Zersetzung der Silberhaloide. Chem. Weekblad 7, 321—326, 1910.

A. P. H. Trivelli, Ostwalds Gesetz der Umwandlungsstufen und die photochemische Zersetzung der Silberhaloide. Chem. Weekblad **7**, 404 bis 406, 1910.

H. Mayer, Nouvelle méthode électrique pour mesurer l'influence de la lumière sur la chromogélatine. Journ. de phys. **9**, 584—599, 1910.

G. Leimbach, Energiewerte der Lichtstrahlung hinter Dreifarbenfiltern und die Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen verschiedenfarbiges Licht. Phys. Ztschr. **11**, 313—316, 1910.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

H. Bateman, The solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations. Proc. Cambr. Soc. **15**, 423—427, 1910.

Indrikson, Neue Arbeiten über Radioaktivität. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, phys. T., Anhang 97—110, 1910.

G. Weichardt, Elektrische Zählmethode der α-Teilchen und Prüfung der physikalischen Konstanten. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, phys. T., Anhang 87—96, 1910.

St. J. Lloyd, The estimation of radium. Journ. phys. chem. **14**, 476 bis 481, 1910.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

L. Wertenstein, Sur le parcours des projections radioactives. C. R. **150**, 869—872, 1910.

O. Hahn, Über Gesetzmäßigkeiten bei der Emission von β-Strahlen und über die Absorption derselben in Metallen. Verh. D. Phys. Ges. **12**, 468—474, 1910.

O. Hahn, Über die Erscheinungen des radioaktiven Rückstoßes. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 296—312, 1910.

O. v. Baeyer u. **O. Hahn,** Magnetische Linienspektren von β-Strahlen. Phys. Ztschr. **11**, 488—493, 1910.

W. B. Huff, Typical cases of secondary radiation excited by uranium-*X*. Phys. Rev. **30**, 482—491, 1910.

E. Henriot, Sur les rayons du potassium. C. R. **150**, 1750—1751, 1910.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

H. Greinacher, Tabelle der radioaktiven Elemente. Ztschr. f. Elektrochem. **16**, 267—269, 1910.

J. Dewar, Long-period determination of the rate of production of helium from radium. Proc. Roy. Soc. **83**, 432—453, 1910.

F. Soddy, The relation between uranium and radium. IV. Proc. Phys. Soc. London **22**, 42—56, 1910.

L. Chaumont, Coefficient of diffusion of radium emanation in air. Le Rad. **6**, 106—108, 1910.

Mme P. Curie, The decay of radium emanation. Le Rad. **7**, 33—38, 1910.

A. Debierne, Sur le poids atomique de l'émanation du radium. C. R. **150**, 1740—1743, 1910.

W. Duane et **A. Laborde,** Sur les mesures quantitatives de l'émanation du radium. C. R. **150**, 1421—1423, 1910.

W. Makower and **S. Russ,** The recoil of radium *C* from radium *B*. Proc. Phys. Soc. London **22**, 147—165, 1910. Nat. **83**, 460, 1910.

G. N. Antonoff, Radium *D* and its products of transformation. Phil. Mag. **19**, 825—839, 1910.

J. W. Waters, The rate of decay of the radioactivity of polonium. Phil. Mag. **19**, 905—906, 1910.

R. W. Boyle, A note on the solubility of the radioactive emanations in liquids. Trans. Roy. Soc. Canada 3, III, 75—80, 1909.

F. Soddy, The rays and product of uranium *X*. Proc. Phys. Soc. London **22**, 57—67, 1910.

F. Soddy and **A. S. Russell,** The constant of uranium *X*. Phil. Mag. **19**, 847—851, 1910.

St. J. Lloyd, The beta activity of uraninite. Journ. phys. chem. **14**, 509 bis 527, 1910.

J. C. Mc Lennan, Note on the coefficients of diffusion of the emanation and the active deposit particles of actinium. Phys. Rev. **30**, 660—661, 1910.

L. Blanquies, Sur les constituants de la radioactivité induite de l'actinium. C. R. **151**, 57—60, 1910.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Eine neue β-Strahlung beim Thorium X; Analogien in der Uran- und Thoriumreihe. Phys. Ztschr. **11**, 493—497, 1910.

O. v. Baeyer u. **O. Hahn,** Magnetische Linienspektren von β-Strahlen. Phys. Ztschr. **11**, 488—493, 1910.

J. Elster u. **H. Geitel,** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität des Kaliums. Phys. Ztschr. **11**, 275—280, 1910.

E. Henriot, Rays emitted by metals of the potassium family. Le Rad. **7**, 40—48, 1910.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

F. L. Usher, The influence of radium emanation on equilibrium in a gaseous system. Journ. chem. soc. **97**, 389—405, 1193—1195, 1910.

E. Mardsen, The phosphorescence produced by the α- and β-rays. Proc. Roy. Soc. **88**, 548—561, 1910.

E. Rutherford, Theory of the luminosity produced in certain substances by α-rays. Proc. Roy. Soc. **83**, 561—572, 1910.

K. Bergwitz, Die chemische Zerlegung des Wassers durch die α-Strahlen des Poloniums. Phys. Ztschr. **11**, 273—275, 1910.

J. Joly and **A. L. Fletcher,** Pleochroic halos. Phil. Mag. **19**, 630—648, 1910.

S. Kinoshita, The photographic action of the α-particles emitted from radioactive substances. Proc. Roy. Soc. **83**, 432—453, 1910.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

H. Souczek, Messungen des Radiumgehaltes der bei der Verarbeitung von St. Joachimsthaler Uranpecherzrückständen resultierenden radiumarmen Produkte. Wien. Ber. **119**, 371—376, 1910.

D. Pacini, Sui prodotti del radio e del torio nell' atmosfera. N. Cim. **19**, 345—357, 1910.

H. Mache, Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. XXXVI. Messungen über die in der Atmosphäre vorhandene radioktive Strahlung von hohem Durchdringungsvermögen. Wien. Ber. **119**, 55—87, 1910.

J. Salpeter, Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. XXXVIII. Über den Einfluß des Erdfeldes auf die Verteilung der Radiuminduktion in der Atmosphäre und auf der Erdoberfläche. (2. Mitteilung.) Wien. Ber. **119**, 107—118, 1910.

V. F. Heß, Beiträge zur Kenntnis der atmosphärischen Elektrizität. XXXIX. Absolutbestimmung des Gehaltes der Atmosphäre an Radiuminduktion. Wien. Ber. **119**, 145—195, 1910.

M. Bamberger u. **K. Krüse,** Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. II. Mitteilung. Wien. Ber. **119**, 207—230, 1910.

M. Levin, Über die Radioaktivität der Quellen von Bad Dürkheim a. der Haardt. Phys. Ztschr. **11,** 322—324, 1910.

W. J. Müller, Notiz über die Radioaktivität des Brunnenwassers zu Mülhausen (Elsaß). Phys. Ztschr. **11,** 545—547, 1910.

J. W. Waters, Radioactive minerals in common rocks. Phil. Mag. **19,** 903 bis 904, 1910.

D. O. Wood, The liberation of helium from minerals by the action of heat. Proc. Roy. Soc. **84,** 70—78, 1910.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

7. Band. Jahr 1910. Heft 4.

Originalabhandlungen.

Die Radioaktivität von Gesteinen.

Von **Albert Gockel.**

I. Einleitung.

Zweck der vorliegenden Arbeit war 1. die Radioaktivität einer möglichst großen Anzahl Gesteine von verschiedenen Fundorten zu bestimmen, um so vor allem einen Überblick darüber zu gewinnen, in welcher Weise die Aktivität mit dem Vorkommen des Gesteins schwankt. Nur auf Grund dieser Kenntnisse kann festgestellt werden, inwieweit der für ein Gestein einer bestimmten Herkunft erhaltene Wert der Aktivität als charakteristisch für das betreffende Gestein angenommen werden kann.

2. Sollte festgestellt werden, in welcher Weise die Aktivität mit der mineralischen Zusammensetzung, der petrographischen Struktur und dem Alter des Gesteins wechselt.

3. War zu ermitteln, welches die radioaktiven Bestandteile sind.

Die chemisch-analytische Trennung der einzelnen Bestandteile eines Gesteins, verbunden mit der zur Charakterisierung der einzelnen Radioelemente nötigen Bestimmung der Abklingungszeit, der Reichweite der α-Strahlen, der Absorption der β-Strahlen und so weiter, ist eine so zeitraubende Arbeit, daß ich mein Programm besonders bezüglich des 2. und 3. Punktes noch nicht in seinem ganzen Umfang erfüllen konnte. Zu berücksichtigen ist, daß scharfe Methoden der Trennung, wie z. B. von Thorium und Thorium X, überhaupt nicht existieren, daß eine einigermaßen befriedigende Trennung erst durch mehrmalige Wiederholung derselben Operation erzielt werden kann, daß ferner aber auch die Trennung z. B. der seltenen Erden, welche, wie meine Untersuchung zeigt, gewöhnlich mit radioaktiven Substanzen zusammen vorkommen, zu den schwierigsten Arbeiten der analytischen Chemie gehören, daß es ferner kaum möglich ist, dieselben zu erkennen, wenn sie, wie es

sehr häufig der Fall ist, weniger als $^1/_{10}$ Proz. der gesamten Masse ausmachen. Wiederholt mußte daher zu dem Mittel gegriffen werden, Zirkon, Titanit und andere radioaktive Mineralien in Dünnschliffen auf mikroskopischem Wege nachzuweisen. Es erwies sich ferner vorteilhaft, die Gesteinspulver mit Hilfe der bekannten Flüssigkeiten von hohem spezifischem Gewicht zu trennen und dann die einzelnen Partien gesondert zu untersuchen. Alle diese Untersuchungen aber sind so zeitraubend, daß sie nur zum geringsten Teil vollendet werden konnten. Ich muß mich daher in der vorliegenden Arbeit in der Hauptsache auf den ersten Teil meines Programms beschränken, und die anderen teils durch mich selbst, teils durch meine Schüler bereits in Angriff genommenen Untersuchungen einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Untersucht wurden neben europäischen Gesteinen von verschiedener Herkunft auch eine größere Anzahl außereuropäischer, vorzüglich solcher aus Holländisch- und Englisch-Indien.

Eruptivgesteine wurden aus dem Grunde hauptsächlich berücksichtigt, weil sie allein eine Gesetzmäßigkeit erwarten lassen. Ferner ist die Radioaktivität der Sedimentgesteine durchweg sehr gering, und zwar fand sich der Unterschied gegenüber den Eruptivgesteinen viel größer als nach den Untersuchungen von Strutt und Joly zu erwarten war.

Da die Forscher, welche bis jetzt die Radioaktivität von Mineralien untersuchten, fast ausschließlich nur die Uran- und seltene Erden enthaltenden berücksichtigten [1]), so habe ich auch gesteinsbildende und die hauptsächlichsten der in den Gesteinen vorkommenden akzessorischen Mineralien untersucht.

Durch Zusendung von Gesteinsproben haben mich u. a. unterstützt: Wissenschaftliches Kabinett S. Hoheit des Fürsten von Monaco; der Chef van het mijuwezen, Batavia; Direktion des K. Rijksmuseums, Leyden; die Herren Professoren Weinschenck in München, Grubenmann in Zürich, Hugi in Bern, P. Kreichgauer in Mödling und Missionar P. Blatter in Valkenburg. Allen diesen Herren spreche ich auch an dieser Stelle für ihre freundlichen Bemühungen meinen besten Dank aus.

II. Beobachtungsmethode.

Die ersten Versuche über Radioaktivität von Gesteinen und Erdarten wurden von Elster und Geitel und dann später von anderen

1) Siehe die Zusammenstellungen von v. d. Borne, Jahrbuch der Radioaktivität 2, 77, 1905, und Scilard, Le Radium 6, 233, 1909; ferner Strutt, Proc. Roy. Soc. 80, 572, 1908.

Forschern in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Menge des gepulverten Gesteins zusammen mit einem Elektrometer, das einen Zerstreuungskörper trug, unter eine Metallglocke oder eine mit Stanniol oder einem Metallnetz ausgekleidete Glasglocke gesetzt wurde. Man maß die Ionisierung, die in dem Gefäß durch die Strahlung der in dem Gestein enthaltenen radioaktiven Materie hervorgebracht wurde. Die Mängel des Verfahrens, die hauptsächlich darin bestanden, daß ein unbekannter Teil der zu messenden Strahlung in dem Gestein selbst absorbiert wurde, blieben den Urhebern des Verfahrens nicht unbekannt. Sie erkannten auch, daß auf den Wänden des Untersuchungsgefäßes sich Zerfallsprodukte von Emanation ablagern, die bei der Berechnung der Resultate zu berücksichtigen sind. Mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse von den Eigenschaften der radioaktiven Substanzen ergaben sich weitere Mängel des Verfahrens. Man fand, daß man nicht nur dem Unterschied in der Absorptions- und Ionisierungsfähigkeit der verschiedenen Strahlungsarten Rechnung tragen muß, sondern daß auch zwischen der Reichweite der von verschiedenen Produkten ausgesandten α-Strahlen Unterschiede bestehen. Die anfangs ebenfalls nicht berücksichtigte Notwendigkeit, stets mit Sättigungsstrom zu arbeiten, nötigte dazu, die Form der Untersuchungsgefäße oder wenigstens den Abstand der Elektroden der Reichweite der zu untersuchenden Strahlen anzupassen. Streng ist diese Forderung bei der Untersuchung von Gesteinen nicht durchzuführen, da man es dort immer mit radioaktiven Produkten verschiedener Art zu tun hat. Am schwersten aber fällt der zuerst genannte Umstand ins Gewicht, daß die Absorption der α-Strahlen in der zu untersuchenden Substanz selbst nicht mit genügender Genauigkeit in Rechnung gesetzt werden kann. Nur bei sehr stark radioaktiven Substanzen kann man sich des von McCoy und Boltwood angewandten Verfahrens bedienen, die zu untersuchenden Substanzen in solch dünnen Schichten auszubreiten, daß die Absorption innerhalb derselben vernachlässigt oder wenigstens mit genügender Genauigkeit berechnet werden kann. Bei der Untersuchung schwach radioaktiver Substanzen ist man zur Verwendung größerer Substanzmengen und damit auch zur Verwendung größerer Schichtdicken genötigt.

Eine Messung der Absorptionsfähigkeit wird nur dann von Erfolg sein, wenn die ausgesandte Strahlung homogen, die zu untersuchende Schicht überall von genau gleicher Dicke und bei gepulverter Substanz von derselben Feinheit des Kornes ist. In den meisten Fällen wird man gezwungen sein, auf diese zeitraubenden und wegen der fast stets vorhandenen Inhomogenität der Strahlung trotzdem zu keiner großen

Genauigkeit führenden Korrektionen zu verzichten und sich mit einem nur annähernd richtigen Resultate zu begnügen.

Dieser Übelstand hat Strutt und nach ihm Joly und andere Geologen veranlaßt, sich einer anderen Methode zu bedienen. Sie bringen die zu untersuchende Substanz in Lösung, lassen diese in einem geschlossenen Gefäß so lange stehen, bis nach der aus der Zerfallskonstante zu berechnenden Zeit der Gehalt an Emanation seinen Maximalwert ungefähr erreicht hat, und führen dann die Emanation in das Untersuchungsgefäß über. Aus der Entladungsgeschwindigheit, der Empfindlichkeit und der Kapazität des Elektroskopes läßt sich dann die vorhandene Emanationsmenge berechnen. Die Details der Untersuchungsmethode sind besonders von Joly in seinem Buch Radioactivity and Geology ausführlich beschrieben worden.

Aber auch diese Methode ist nicht frei von Mängeln. Zunächst erfordert sie umständliche und zeitraubende chemische Operationen und versagt dort, wo es nicht gelingt, die zu untersuchende Substanz vollständig in Lösung zu bringen. Dies ist z. B., wie auch Boltwood, der sich dieser Methode bediente, angibt, der Fall, wenn die Möglichkeit vorhanden ist, daß sich bei der Auflösung aus etwa vorhandenem Schwefel SO_4H_2 bildet, die Ra und Pb ausfällt. Man ist dann gezwungen, sich der von Mlle. Gleditsch[1]) angewandten Methode zu bedienen, das Radium gesondert zu bestimmen. Dadurch wird die Methode aber nicht nur sehr zeitraubend, sondern auch ungenau, da sich bei der Bestimmung der verschiedenen Aktivitäten die Beobachtungsfehler addieren können. Wenn man nicht über mehrere Elektrometer verfügt, so wird die Methode auch dadurch zeitraubend, daß man gezwungen ist, die Abklingung des sich im Elektrometer bildenden aktiven Niederschlages abzuwarten. Hat man einmal eine beträchtliche Menge Radiumemanation eingeführt, so kann leicht die Bildung von Radium F weitere Messungen mit dem schwer zu reinigenden Instrument vollständig unmöglich machen. So hat Verfasser nach der ursprünglich von Elster und Geitel angegebenen Methode den Emanationsgehalt einer Reihe von Quellwassern bestimmt, wobei sich im Laufe der Untersuchung die Notwendigkeit herausstellte, sowohl die Zerstreuungskörper zu wechseln als auch die Wände der angewandten Glasglocke von Zeit zu Zeit frisch mit Stanniol zu überziehen. Schwerer als diese Übelstände, die mit einem allerdings nicht unbeträchtlichen Aufwand von Zeit und Arbeit überwunden werden können, wiegen die prinzipiellen Fehler der Methode. Zunächst ist

1) S. Gleditsch, Le Radium 6, 166, 1909.

es nur möglich, nach der beschriebenen Methode den Gehalt an Radiumemanation zu bestimmen; um von einer Substanz auch den Gehalt an Thorium zu messen, muß man eine zweite Lösung anfertigen, und wenn das Gleichgewicht des radioaktiven Zustandes erreicht ist, einen Luftstrom mit konstanter Geschwindigkeit durch die Lösung und das Elektrometer, oder ein Gefäß, in dem sich ein Zerstreuungskörper befindet, hindurchgehen lassen. Bei der großen Zerfallsgeschwindigkeit der Thoriumemanation wird ein beträchtlicher Teil derselben schon zerfallen sein, bevor er in das Untersuchungsgefäß eintritt. Man kann aber trotzdem befriedigende Resultate erhalten, wenn man die Lösung des Gesteins nach derselben Methode vergleicht mit einer Lösung von bekanntem Thoriumgehalt. Vorausgesetzt wird dabei nur, daß die Geschwindigkeit des Luftstromes in beiden Fällen dieselbe ist und daß sich die Emanation nach dem Henryschen Gesetz zwischen Luftraum und Flüssigkeit verteilt. Letztere Bedingung wird aber in gelatinösen Lösungen oder solchen, die Flocken und feinen Niederschlag suspendiert enthalten, nicht erfüllt sein.

Es findet an solchen Partikelchen eine Adsorption von Emanation statt. Gar nicht bestimmen läßt sich wegen ihrer Kurzlebigkeit nach dieser Methode der Gehalt einer Lösung an Aktiniumemanation. Daß die Messungen des Gehaltes der Gesteine an Thorium nach der Emanationsmethode weniger genau werden als die des Radiumgehaltes, ist um so bemerkenswerter, als nach den Untersuchungen von Blanc[1]) und denen des Verfassers der erstere beträchtlich größer ist als der letztere.

Aus der gemessenen Emanationsmenge können wir die Mengen der anderen zu derselben Reihe gehörenden radioaktiven Produkte berechnen, wenn wir voraussetzen dürfen, daß alle diese Produkte in dem betreffenden Gestein miteinander im Gleichgewicht waren. Diese Bedingung wird in sehr vielen Fällen erfüllt sein, aber nicht dann, wenn in dem Gestein zirkulierendes Wasser einen Teil der Zerfallsprodukte der radioaktiven Substanz entfernen konnte. Aber auch dann, wenn das Gestein lange Zeit hindurch unverändert geblieben ist, erlaubt der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse uns noch nicht aus der Menge der in einer bestimmten Zeit sich bildenden Radium- oder Thoriumemanation einen Schluß auf den Gehalt an denjenigen Substanzen zu ziehen, aus welchen die beiden genannten Körper entstanden sind, das ist das Uran und das Ionium, und das erstere kann so der Bestimmung vollständig entgehen.

1) G. A. Blanc, Rend. Accad. Linc. **17**, 101, 1908 und **18**, 241, 1909.

Fassen wir diese Übelstände zusammen, so können wir sagen: die Bestimmung der Radioaktivität eines Gesteins aus der sich in der Lösung bildenden Emanation ist 1. sehr zeitraubend, und erlaubt 2. nicht, die gesamte Aktivität des Gesteins zu messen.

Aus diesen beiden Gründen zog ich es vor, zu der Methode der Messung der α-Strahlen zurückzukehren, trotz der Mängel, die auch diesem Verfahren anhaften. Ich konnte so in verhältnismäßig kurzer Zeit die Aktivität einer größeren Anzahl von Gesteinen messen, und zwar maß ich diejenige Größe, welche für den Geologen am wichtigsten ist. Es ist nämlich die α-Strahlung mit großer Annäherung proportional der in dem Gestein von den darin enthaltenen radioaktiven Substanzen entwickelten Wärmemengen. Zum Vergleich wurden auch einige Messungen nach der Emanationsmethode vorgenommen.

Im einzelnen war die Anordnung folgende: Auf ein Wulfsches Quarzfadenelektrometer war eine Ionisierungskammer von 19 cm Durchmesser und 15,5 cm Höhe aufgesetzt. Als Zerstreuungskörper diente ein Messingstab von 110 mm Länge und 8 mm Durchmesser. Das zu untersuchende Gestein befand sich auf einem auf dem Boden der Ionisierungskammer stehenden Kartonteller von 240 qcm Oberfläche. Es kamen jeweils etwa 30 g Gestein zur Untersuchung. Nimmt man als mittleren Wert für die Dichte der Pulver 2 an, so berechnet sich die mittlere Höhe der Pulverschicht zu 0,6 mm. Die Absorption in einer solchen Schicht kann zwar nicht vernachlässigt werden, wohl aber glaube ich, angesichts des Umstandes, daß die Dichten der untersuchten Gesteine nicht stark voneinander abweichen, und die Feinheit der Pulverung möglichst dieselbe blieb, die Differenzen in der Absorptionsfähigkeit vernachlässigen zu können. Behufs Reduktion auf die Strahlung einer unendlich dünnen Schicht wären demnach alle angegebenen Zahlen mit einem konstanten Faktor zu multiplizieren. Auf die Berechnung desselben komme ich unten zurück.

Ein Skalenteil des Elektrometers entsprach einem Volt; ein Fünftel Volt konnte demnach mit Sicherheit geschätzt werden. Dimensionen des Ionisierungsgefäßes und Stärke der Ladung waren so gewählt, daß in dem benutzten Intervall der Skala (80—160 Skalenteile) Sättigungsstrom herrschte. Die Dauer der einzelnen Messungen wurde so bemessen, daß zwischen zwei Ablesungen die Fäden das Intervall von 10—15 Skalenteilen durchliefen. Der Fehler jeder einzelnen Messung als solcher übersteigt demnach nicht 2 Proz. Trotzdem war die Übereinstimmung der einzelnen Messungen eine minder gute, die Differenzen

konnten 5—8 Proz. des abgelesenen Wertes erreichen. Die Ursachen dieser Differenzen sind folgende:

1. Es läßt sich nicht vermeiden, daß bei dem Einbringen der Gesteinspulver in das Untersuchungsgefäß Zimmerluft in dasselbe mit eindringt, deren Ionisierung und Emanationsgehalt im allgemeinen eine andere sein wird, als die der Luft, die schon längere Zeit unter der Metallglocke gestanden. Tatsächlich waren auch die unmittelbar nach dem Einbringen der Gesteinsproben erhaltenen Werte immer höher als die später beobachteten.

2. Der Ionisierungszustand in der Kammer wird auch beeinflußt durch die von außen kommende durchdringende Strahlung, die, wie verschiedene Forscher nachgewiesen haben, eine mehr oder minder regelmäßige tägliche Periode aufweist. Durch Aufstellen eines zweiten Instrumentes, das ausschließlich diese Strahlung maß, konnte man Schwankungen derselben eliminieren.

Die Isolation des Bernsteinstopfens des Elektrometers wurde von Zeit zu Zeit bestimmt. Sie erwies sich, da in der trockenen Luft des Zimmers und nur mit trockenen Substanzen gearbeitet wurde, stets als gut. Wenn eine kleine Kappe über den Stift gesetzt wurde, der den Zerstreuungskörper trug, so war der Ladungsverlust, der nun in der Hauptsache auf die Leitung durch den Bernsteinstopfen zu setzen war, 1 Volt/Stunde, bei aufgesetzter Ionisierungskammer 8 Volt/Stunde, bei den meisten der untersuchten Mineralien bewegte er sich zwischen 10 und 20 Volt/Stunde, konnte natürlich auch auf denselben Wert wie bei leerer Kammer herabsinken, andererseits aber auch auf mehrere hundert Volt/Stunde steigen. Da aber in der Regel die zu messenden Werte nicht viel größer waren, als der Verlust in der leeren Kammer, so mußte, um die Differenz nicht mit relativ großen Fehlern zu behaften, vor und nach jeder Messung der Verlust in der leeren Kammer sorgfältig bestimmt werden. Hierdurch wurde, da jede einzelne Messung eine Stunde erfordert, die Arbeit recht zeitraubend.

Es kommt ferner hinzu, daß alle einigermaßen aktiven Gesteine eine Emanation abgeben, die auf den Wänden des Untersuchungsgefäßes einen radioaktiven Niederschlag erzeugt. Man beobachtet also in der Regel ein allmähliches Ansteigen der Aktivität während der Messung. Da es unmöglich war, die Dauer der Messung so kurz zu wählen, daß die Strahlung dieses sich bildenden Niederschlages vernachlässigt werden konnte, so wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen und die Beobachtung so lange fortgesetzt, bis Gleichgewicht eingetreten war. Nach dem Entfernen des Mineralpulvers wurde dann das Ab-

klingen des induzierten Niederschlages verfolgt, wodurch sich gleichzeitig Anhaltspunkte für die Natur der in dem Gestein enthaltenen radioaktiven Substanz ergaben.

Es ist bekannt, daß feste Körper radioaktive Emanation in verschiedenem Grade absorbieren. Am eingehendsten ist dieses Okklusionsvermögen für Emanationen bei den Thoriumsalzen studiert worden. Ein einfacher Versuch zeigt, daß auch kompakte Gesteine Emanationen in sich einschließen. Bestimmt man die Radioaktivität eines frischen Gesteins bevor und nachdem man es ausgeglüht hat, so findet man, daß durch das Ausglühen die Intensität der Strahlung sich um 25 und mehr Prozente verringern kann. Die entgegenstehende Behauptung von v. d. Borne[1]) erklärt sich wohl durch die geringe Empfindlichkeit seines Elektrometers. Da wir das Okklusionsvermögen eines Gesteins für die Emanation nicht von vornherein kennen, so läßt sich aus der gemessenen Strahlung des nicht geglühten Gesteins kein Schluß auf den Gehalt an fester radioaktiver Substanz ziehen. Für rein geologische Zwecke kommt allerdings hauptsächlich die in dem Gestein entwickelte Wärme in Betracht, und diese ist proportional der gesamten von allen vorhandenen radioaktiven Körpern ausgesandten Strahlung. Es wäre deshalb vom rein geologischen Standpunkt aus betrachtet nützlich gewesen, die gesamte vom Gestein, also von der festen Substanz plus der Emanation, ausgesandte Strahlung zu messen; allein dieses ist praktisch gar nicht ausführbar, da bei dem Pulvern der Substanz stets ein nicht zu bestimmender Teil der Emanation entweicht.

Ich habe es deshalb, wo ich nicht ausdrücklich das Gegenteil angab, vorgezogen, die Emanation vor der Messung stets durch Ausglühen des gepulverten Gesteins zu entfernen. Da frühere Beobachter dieses nicht getan haben, so mögen sich so manche Unterschiede in den Resultaten erklären. Um einen Überblick über die mögliche vorhandene Emanationsmenge zu erhalten, habe ich in einer Reihe von Fällen sowohl die Aktivität des ausgeglühten als auch die des nicht ausgeglühten Gesteinspulvers bestimmt.

Die verschiedenen oben dargelegten Mängel, die dem Verfahren der Messung der α-Strahlen anhaften, insbesondere die Notwendigkeit, die Ionisierungskammer zur Aufnahme neuer Substanzen jedesmal zu öffnen, veranlaßte mich, auch einige Versuche zur Bestimmung der Radioaktivität der Gesteine mit Hilfe der β- und γ-Strahlung zu machen. Als Ionisierungskammer benutzte ich eine aus Karton verfertigte, innen

1) v. d. Borne, Untersuchungen über die Abhängigkeit der Radioaktivität der Bodenluft von geologischen Faktoren. Breslau 1905.

mit Stanniol ausgekleidete Glocke, die auf einen von dem Elektrometer getragenen Teller gut schließend aufgesetzt werden konnte. Über dieselbe wurde eine weitere ähnliche auseinandernehmbare Kartonglocke gesetzt. Der 1 cm weite Zwischenraum zwischen den beiden Gefäßen diente zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz. Als man die Dicke der Gesteinsschichten variierte, zeigte es sich aber, daß das Verfahren keine vergleichbaren Werte lieferte. Die ausgesandte β-Strahlung, die von den verschiedensten radioaktiven Substanzen herrühren mußte, erwies sich als sehr komplex. Die Absorption änderte sich mit der Dicke der bereits durchstrahlten Schicht, die Bestimmung eines Absorptionskoeffizienten war also sinnlos. Substanzen, welche in dünner Schicht dieselbe Strahlung abgeben, können in dem Untersuchungsgefäß je nach der Art der Substanz, von der sie ausgehen (Radium, Thorium usw.), verschiedene Ionenmengen erzeugen. Ferner wird auf die Weise auch die Strahlung des Kaliums mitgemessen, das man nicht als radioaktiven Körper aufzufassen pflegt, das aber, wie die Versuche von Campbell, Wood u. a. zeigen, die ich selbst auch nachgeprüft habe, eine weiche β-Strahlung aussendet. Für die Verwendung der γ-Strahlen allein aber war das Elektrometer nicht empfindlich genug. Unter diesen Umständen wurde diese Methode, die außerdem auch den Nachteil hatte, große Substanzmengen (300 bis 500 g) zu erfordern, nur in einigen besonderen Fällen zur Ermittlung der Art der von den betreffenden Substanzen ausgesandten β- und γ-Strahlung angewandt. Als Einheit diente die in demselben Apparat von derselben Gewichtsmenge (350 g) KCl hervorgebrachte β-Strahlung, weil diese Einheit jederzeit leicht reproduzierbar ist. Daß die Zahlen wegen der verschiedenen Absorbierbarkeit der von den angewandten Substanzen ausgesandten Strahlen nur ein ungefähres Maß der Strahlungsintensität geben, ist schon oben bemerkt worden.

Von der Regel, die Substanz immer möglichst fein gepulvert anzuwenden, mußte in einigen, in der Arbeit besonders erwähnten Fällen abgewichen werden, wenn ich zur Untersuchung feinkörnige Substanzen, kleine Kristallchen usw. bekam, die ich unverletzt zurückgeben mußte.

Wenn die Strahlung der zu untersuchenden Substanzen homogen ist, und ihre Intensität mit der Schichtdicke nach einem Exponentialgesetz abnimmt, so ergibt sich, wenn wir nur die senkrecht austretende Strahlung berücksichtigen, folgendes:

1. Bei geringer Schichtdicke ist die von der Oberfläche ausgehende Strahlung der Größe der ersteren proportional. Soweit die Dichten der

untersuchten Gesteine nicht stark voneinander differierten, konnte also, da nach Möglichkeit gleiche Gewichtsmengen genommen wurden, die gemessene Strahlung in erster Annäherung als ein Maß der Radioaktivität angenommen werden. Die Forderung, daß die Strahlung homogen ist, kann nur dann erfüllt sein, wenn die Emanation durch Glühen ausgetrieben ist, denn anderenfalls ist neben der Substanz, z. B. Radium, noch vorhanden Emanation und die verschiedenen Zerfallsprodukte derselben; einige Stunden nach dem Austreiben derselben aber kann von α-strahlenden Produkten nur noch Radium F vorhanden sein, welches im allgemeinen keinen großen Betrag zu der Gesamtstrahlung liefern wird. Sobald aber verschiedene radioaktive Produkte, also z. B. Radium und Thorium anwesend sind, ist es unmöglich, eine homogene Strahlung zu erhalten. Aus den Formeln für die Abnahme der Strahlung mit der Schichtdicke ergibt sich 2. leicht, daß bei geringer Schichtdicke die einzelnen Komponenten eines Strahlungsbüschels mit einer ihrer ursprünglichen Intensität proportionalen Stärke aus der Oberfläche austreten, daß aber mit zunehmender Schichtdicke die durchdringenderen Komponenten, das sind also die nicht auszuschließenden β-Strahlen, überwiegen. Was speziell die α-Strahlen betrifft, so sind die Unterschiede in der Reichweite der von Radium und Thorium ausgesandten Strahlen verschwindend klein. Sorgt man also dafür, daß $Ra\,C$ und $Th\,C$, deren α-Strahlen eine ganz andere Reichweite haben, nicht vorhanden sind, so kann man bei ausschließlicher Anwesenheit der beiden erstgenannten Substanzen die Strahlung als homogen annehmen, da in einem Gefäß, dessen Dimensionen der Reichweite der α-Strahlen angepaßt ist, die Ionisierung durch die β-Strahlen wenig in das Gewicht fällt. Anders liegt die Sache, wenn auch noch Kalium in größeren Mengen vorhanden ist, das eine sehr weiche β-Strahlung von bedeutender Intensität aussendet. Die Anwesenheit dieses Stoffes wird die Vergleichbarkeit der Resultate stark beeinflussen. Wir kommen daher auch hier zu der eingangs erwähnten Forderung, die Radioaktivität eines Gesteins durch Messung der Aktivität der einzelnen Bestandteile zu messen, einer Forderung, welcher ich freilich aus Zeitmangel bis jetzt nur in einzelnen Fällen entsprechen konnte. Sie schließt obendrein die übliche Art des Aufschließens der Gesteine durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Alkali aus und nötigt zu der Verwendung der Flußsäure. Da letztere aus Substanzen gewonnen wird, die selbst aktiv sein können (die Schwefelsäure kann $Ra\,E$ enthalten), so ist eine sorgsame Prüfung derselben erforderlich. Nachdem wir uns aber überzeugt hatten, daß die uns gelieferte Säure in-

aktiv ist und beim Abdampfen mit der Kieselfluorwasserstoffsäure auch keine aktiven Substanzen entweichen, haben wir uns dieser Methode des Aufschließens in der Regel bedient.

Daß die meisten Gesteine, im Gegensatz zu dem, was bisher angenommen wurde, eine auch bei Bestimmungen der vorliegenden Art gar nicht zu vernachlässigende Menge β-Strahlen aussenden, ergibt sich aus folgenden Versuchen:

	Voltverlust/Stunde
50 g ausgeglühter Syenitporphyr, Vogesen	17,1
Dieselbe Substanz mit einem Blatt Schreibpapier bedeckt	9,7
Dito mit 0,1 mm starkem Aluminiumblech bedeckt . .	4,6

Der Voltverlust im leeren Gefäße ist bei den angegebenen Zahlen stets in Abzug gebracht.

Da das Schreibpapier die α-Strahlung so gut wie vollständig abschneidet, so kommen fast 50 Proz. der anfänglich gemessenen Ionisierung auf Rechnung einer β-Strahlung, die ihrerseits durch 0,1 mm Aluminium auf annähernd die Hälfte ihres Wertes reduziert wird.

	Voltverlust/Stunde
30 g Minette, Capo di Gata, Spanien .	83,8
30 „ mit Schreibpapier bedeckt . . .	31,3
30 „ mit 0,1 mm Aluminium bedeckt .	28,3

Das Schreibpapier hält hier einen fast ebenso großen Anteil der Strahlung zurück wie das Aluminium, das heißt die α-Strahlung wird von beiden vollständig absorbiert, die β-Strahlung ist so hart, daß nur ein unbedeutender Anteil von ihr von dem Aluminiumblatt zurückgehalten wird.

	Voltverlust/Stunde
Basalttuff Maria Laach, ungeglüht, Strahlung . .	39,0
„ „ „ geglüht, „ . .	23,0
dasselbe, geglüht mit Schreibpapier bedeckt . .	5,5
Geglüht, mit Aluminium 0,1 mm bedeckt . . .	0,0

Hier ist also nur eine ganz weiche β- und gar keine meßbare γ-Strahlung vorhanden.

Während die β-Strahlung dieses Basalttuffes von Maria Laach schon durch ein Aluminiumblech von 0,1 mm vollständig absorbiert wird, senden andererseits andere Gesteine, wie z. B. der Granit von Baveno, Strahlen aus, die von 0,5 mm Blei noch nicht vollständig absorbiert werden. Auch bei diesem Gestein setzt die Bedeckung mit einem Blatt Schreibpapier die Strahlung auf 40 Proz. der ursprünglichen Intensität herunter. Dieser durch Papier nicht absorbierte An-

teil der Strahlung wird aber dann durch Hinzufügung von 0,1 mm Aluminium nur wenig geschwächt. Erst das Auflegen der erwähnten Bleiplatte setzt ihn auf die Hälfte, also auf etwa 20 Proz. der Strahlung der unbedeckten Gesteinsprobe, herunter. Wir haben also hier wie bei der dem Granit ja verwandten Minette eine sehr beträchtliche, nicht sehr weiche β-Strahlung.

Welche Fehler gemacht werden, wenn man, wie dieses frühere Beobachter getan haben, größere Gesteinsmengen anwendet, ergibt sich aus folgender Zusammenstellung.

Untersuchtes Material: Gneiß, Monte Leone, Simplon.

Angewandte Gesteinsmenge	Voltverlust berechnet für 100 g
30 g	3,5
49 „	3,1
80 „	2,3
168 „	1,8
230 „	1,2

Bedeckung mit einem Aluminiumblech von 0,1 mm Dicke setzte bei Anwendung geringer Gesteinsmengen (30 g) die Strahlung auf 1,7, bei Anwendung von 230 g dagegen nur noch auf 1,3 herab; es wurde also in dem letzteren Falle auch ein größerer Teil der β-Strahlen schon im Gestein selbst absorbiert.

Es ergibt sich aus dem Vorgetragenen, daß, wie ich schon wiederholt betonte, eine strenge Vergleichung verschiedener Gesteine, wenn nicht die Art der Strahlung genau untersucht wird, nicht möglich ist. Vollends ungenau wird das Verfahren, wenn man Präparate von ganz verschiedener Strahlungsintensität miteinander vergleicht. Eine Reihe Forscher haben die Strahlung der Gesteine mit der des Urans oder seiner Salze verglichen. Schon Elster und Geitel haben darauf aufmerksam gemacht, daß es stets mißlich ist, mit einem Meßinstrument Größen zu vergleichen, die mindestens im Verhältnis von 1 : 1000 stehen. Sie schlugen deshalb als Vergleichsmaterial für die Radioaktivität der Gesteine den Fango von Battaglia vor. Allein die späteren Untersuchungen haben ergeben, daß verschiedene Proben dieses Fangos auch verschiedene Aktivitätswerte ergeben. Aus allen diesen Gründen habe ich vorgezogen, die Strahlungsintensität meiner Gesteinsproben auszudrücken durch den Sättigungsstrom, den Gesteinspulver in einem Ionisierungsgefäß von den oben angegebenen Dimensionen hervorrufen. Man erhält auf diese Weise ein Maß, das leicht reproduzierbar ist. Des bequemeren Vergleichs mit den Angaben anderer Forscher halber habe ich auch die Strahlung von Urankaliumsulfat und von Fango in meinem Apparat

bestimmt. Von ersterem durften natürlich, um nicht unmeßbar hohe Werte zu bekommen, nur 1—2 g zur Messung verwendet werden. Die Kapazität des benutzten Apparates war 5,5 cm, ein Verlust von 1 Volt pro Stunde entsprach also einer Stromstärke von

$$\frac{5,5}{300 \times 3600} = 0,0000051 \text{ E.S.E.}$$

oder nach dem Vorgange Maches in tausendmal kleineren Einheiten ausgedrückt, $= 0,0051$. Selbstverständlich wurde, wenn nicht genau 50 g Substanz angewandt war, auch noch die nötige Umrechnung auf diese Gewichtsmenge vorgenommen. 1 g Urankaliumsulfat lieferte in diesen Einheiten (E.S.E. $\times 10^{-3}$) ausgedrückt den Strom von 7,73, der Fango von Battaglia von 0,0183. Das Verhältnis des aus einer Apotheke bezogenen Fangos zum Urankaliumsulfat ist demnach 0,0023, bei Elster und Geitel 0,008.

Die quantitative Bestimmung von Thorium in den von anderen radioaktiven Stoffen befreiten Niederschlägen wurde in der Weise vorgenommen, daß den Niederschlägen, nachdem ihre Strahlungsintensität gemessen war, eine bekannte Menge Thoriumfluorid beigesetzt und dann noch einmal die Strahlungsintensität gemessen wurde. Die Kombination der beiden Messungen ergab die im Niederschlag ursprünglich vorhandene Thoriummenge[1]).

Die Bestimmung des Emanationsgehaltes wurde in der üblichen Weise vorgenommen. Auf das erwähnte Elektrometer wurde eine luftdicht schließende Ionisierungskammer von 11,1 Liter Inhalt mit passendem eingeschlossenem Zerstreuungskörper aufgesetzt. Zwei seitlich diametral sich gegenüber liegende Öffnungen erlaubten die Einführung von Emanation. Von dem Gestein wurde jeweils 5—10 g mit der vierfachen Menge Kali-Natriumkarbonat oder mit Flußsäure aufgeschlossen. Die Kieselsäure wurde durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden. Der in der Säure unlösliche Anteil, der außer SiO_2 auch noch TiO_2 und einige andere Stoffe enthalten konnte, erwies sich stets als inaktiv. Der lösliche Anteil wurde auf das Volumen von ungefähr 250 ccm gebracht und dann in verschlossenen Flaschen mindestens drei Wochen sich selbst überlassen, damit die entwickelte Emanation sich bis zu ihrem Maximalwert ansammeln konnte. Vermittelst eines Kautschukgebläses wurde dann diese Emanation in der üblichen Weise in das Untersuchungsgefäß eingeführt. Zwischen Lösung und Untersuchungsgefäß war zur Abhaltung von Flüssigkeitsdämpfen ein mit

1) Details siehe in der demnächst erscheinenden Inauguraldissertation von Bellmer.

Chlorkalzium und metallischem Natrium gefülltes Gefäß eingeschaltet. Zehn Minuten langes Pumpen genügte gewöhnlich zur Herstellung des Gleichgewichtszustandes zwischen Luft und Flüssigkeit. Da sich die Wände des Untersuchungsgefäßes mit induziertem aktivem Niederschlag bedeckten, stieg die Ionisierung in der Kammer allmählich an und erreichte nach 2—3 Stunden ihren Maximalwert. Nach dem Ausblasen der Emanation wurde die Abklingung der Induktion untersucht und die für die Zeit der Messung berechneten Werte in Abzug gebracht. Ebenso wurde das Abklingen der Emanation selbst verfolgt und ferner darauf geachtet, wie sich unmittelbar nach dem Aufhören des Durchpumpens der Emanation der Wert der Ionisierung änderte, da sich aus diesen Änderungen Schlüsse auf die Anwesenheit von Thoriumemanation ziehen lassen[1]).

Ein Teil der Emanation kommt nicht in die Ionisierungskammer, sondern bleibt in der Lösung absorbiert. Da der Absorptionskoeffizient für die in Rede stehenden Lösungen im Maximum 0,2 beträgt, so konnten höchstens absorbiert bleiben $0{,}2 \times \frac{0{,}250}{11{,}1} = 0{,}0045$ Volumina, also nicht ganz $^1/_2$ Proz. Dieser Betrag konnte in Anbetracht der sonstigen oben erwähnten unvermeidlichen Fehler des Verfahrens unberücksichtigt bleiben. Eine eigentümliche Erscheinung wurde wiederholt nach dem Ausblasen der Emanation beobachtet. Die Ionisierung in der Kammer ging auf ein Minimum herunter, stieg aber nach einigen Stunden wieder auf einen etwas höheren Wert an. Offenbar wurde etwas Emanation durch die Zinkwände des Gefäßes absorbiert. Auch dieser Störung wurde soweit als möglich Rechnung getragen. Stellte sich nach wiederholtem Ausblasen der vor der Einfüllung vorhandene Wert der Ionisation im Untersuchungsgefäß nicht wieder her, so wurde die Messung verworfen.

Die Zerstreuung betrug bei leerem Gefäß etwa 19 Volt in der Stunde, durch das Einblasen der Emanation stieg dieselbe auf den zwei- bis dreifachen Wert. Die Kapazität des Apparates war 13,6 cm. Die Zerstreuung von 1 Volt in der Stunde entsprach demnach einem Strom von 126×10^{-7} elektrostatischen Einheiten. Nach den Angaben von Curie und Duane liefert die mit 1 g Radium im Gleichgewicht stehende Emanationsmenge einen Strom von $5{,}3 \times 10^5$ E.S.E. Ist

1) Für die Untersuchung schwach aktiven Gesteines wurde das Wulfsche Elektrometer durch ein Elstersches (Phys. Zt. **10**, 664, 1909) ersetzt. Über den Gang der Untersuchung in diesem Falle siehe die erwähnte Dissertation von Bellmer.

diese Angabe, wie Mache annimmt, wegen der mangelhaften Berücksichtigung der Reichweite der α-Strahlen zu klein, so müssen umgekehrt die von mir mit Hilfe dieses Wertes berechneten Radiummengen etwas zu groß ausfallen. Eine Radiumlösung von genügend genau bekanntem Gehalte stand mir aber nicht zur Verfügung. Auch scheinen die nach dem Boltwood-Struttschen Verfahren erhaltenen Werte, weil das Verhältnis von Radium zu Uran noch nicht genau bekannt ist (die zuerst von Boltwood und Rutherford angegebenen Zahlen verhalten sich zu den später erhaltenen wie 2 : 1), ebenfalls nicht genügend sicher. Ich glaube deshalb, mit dem Curie-Duaneschen Werte rechnen zu können, zumal eine Umrechnung meiner in elektrostatischen Einheiten ausgedrückten Zahlen, wenn einmal die obige Konstante genauer bekannt ist, stets möglich ist. Bei Annahme des genannten Wertes entspricht ein durch das Einfüllen von Emanation bewirkter Zerstreuungszuwachs von 1 Volt/Stunde in meinem Apparat einer Radiummenge von $23{,}5 \times 10^{-12}$ g.

III. Mineralien.

Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden, daß von den stark radioaktiven Mineralien wie Orthit, Titanit, Zirkon, ebenso wie von einigen später zu erwähnenden stark aktiven Gesteinen, nicht 30 g, sondern bedeutend geringere Mengen, bei den aktivsten Mineralien etwa 1 g, zur Verwendung kamen. Die für diese Körper angegebenen Zahlen können also auf höhere Genauigkeit Anspruch machen.

Nicht untersucht wurden von häufig vorkommenden Mineralien Augit, Hornblende, Turmalin und Zoisit, und zwar deshalb, weil alle untersuchten Gesteine, in denen diese Mineralien einen wesentlichen Bestandteil bilden, eine kaum nachweisbare Aktivität besitzen. Bemerkenswert erscheint mir, daß gerade die nicht aktiven Mineralien, Granat, Hornblende, Zoisit usw., solche sind, die sich bei niederer Temperatur bilden. Nicht untersucht wurden ferner die seltene Erden in größerer Menge enthaltenden Mineralien, weil die Aktivität derselben bereits mehrfach bestimmt wurde (siehe die oben zitierte Zusammenstellung). Von Flußspat konnte, weil mir derselbe nur in Kristallen zur Verfügung stand, nur die durchdringendere Strahlung untersucht werden. Dieselbe erwies sich als äußerst schwach, was in gutem Einklang steht mit der Beobachtung von Strutt[1]), wonach selbst ein

1) J. Strutt, Proc. Roy. Soc. 80, 572, 1908; Le Radium 5, 202, 1908.

Tabelle I.

	α-Strahlung in tausendstel elektrostat. Einheiten bewirkt durch 50 g Substanz		β- u. γ-Strahlung, Chlorkalium = 1
	nicht geglüht	geglüht	
Apatit	0,024	—	—
Beryll	0,019	—	—
Feldspate			
Albit, Banile	0,040	—	—
Labradorit	0,000	—	—
Oligoklas, Norwegen	—	0,012	—
Orthit, Arendal	95,2	—	1,05
Orthoklas, Bodenmais	0,013	—	—
Galmei	0,009	—	—
Glimmer			
Mica	0,020	—	—
Lepidolith, Mähren	0,011	—	0,06
Granaten	0,000	—	0,00
Graphit, Ceylon	0,000	—	—
„ Lainis	—	—	0,09
„ auf Gneiß, Rippoldsau (Schwarzwald)	0,040	0,025	—
Magnesit	—	—	0,00
Olivin	0,000	—	0,00
Pechstein, Meißen	0,015	—	—
Phyllit	0,017	—	—
Quarz, topasiert, Erzgebirge	—	0,017	—
Rutil	—	0,166	—
Titanit	—	0,525	1,30
Titaneisen	—	0,000	—
Topas mit Topasit, Mariaschein, Erzgebirge	0,017	—	—
Topasit mit gelbem Topas	0,032	—	—
„ rötlichgrau	0,031	—	—
Zinnstein	0,010	—	—
Zirkon, krist., Carolina (U. S.)	12,4	—	—
„ derb, Brasilien	11,1	—	—
Zirkonerde, Brasilien	6,0—12,5	—	—
Urankaliumsulfat	231,9	—	—

seltene Erden enthaltendes Fluorit nur einen sehr geringen Betrag von Radium enthält.

Zu den bei Graphit angeführten Zahlen möchte ich bemerken, daß mir noch ein Graphit von Ceylon in dichten Stücken vorlag, dessen durchdringende Strahlung die des Kaliumchlorids übertraf, auch seine

α-Strahluug war sehr beträchtlich. Eine nähere Untersuchung war unmöglich, weil das Stück nicht beschädigt werden durfte. Während die Angaben Strutts über die Aktivität des Apatits, Lepidoliths, Orthoklas, Quarz, soweit es sich bei der Verschiedenheit der Methoden beurteilen läßt, mit den meinigen übereinstimmen, ist dieses bei dem Zirkon und Orthit insofern nicht der Fall, als der Heliumgehalt, den er findet, in keiner Weise dem starken Gehalt an Thorium, den diese beiden Mineralien besitzen, entspricht. Radium enthalten diese Mineralien auch nach meinen Untersuchungen nur in äußerst geringer Menge, die starke Aktivität ist in der Hauptsache, wie unten speziell angegeben wird, durch den Thoriumgehalt bedingt[1]). Es scheint mir sogar zweifelhaft, ob nicht auch ein Teil der Wirkung, die Strutt der Radiumemanation zuschreibt, auch auf Rechnung der Thoriumemanation zu setzen ist, die zwar bei dem von Strutt angewandten Verfahren direkt nicht zu messen ist, aber infolge der langlebigen Induktionen, mit denen sie die Wände des zur Untersuchung dienenden Elektrometers überzieht, bei den Versuchen eine sehr störende Fehlerquelle ist. Im Ilmenit (Titaneisen) fand Strutt kein Radium. Auch ich konnte weder in diesem, noch im Rutil TiO_2 und im Titanit solches finden. Wenigstens war der durch Zusatz von $BaCl_2$ und SO_4H_2 zu der Lösung des aufgeschlossenen Minerals hergestellte Niederschlag vollständig inaktiv; dagegen konnte im Rutil Zirkonerde nachgewiesen werden. Die ganze Aktivität fand sich wieder im Ammoniakniederschlag, in dem sich nach einiger Zeit stark emanierendes Radiothor ausbildet.

Beryll findet Strutt vollständig inaktiv, während er doch eine meßbare Menge Helium enthält. Die Aktivität des von mir untersuchten norwegischen Berylls kommt dagegen der Aktivität des Apatits gleich, der Strutt eine 60 mal größere He-Menge als Beryll lieferte.

Eingehend chemisch untersucht wurde das aktivste der angeführten Mineralien, nämlich der Orthit. Derselbe ließ sich mit heißer Salzsäure zersetzen. Die nach wiederholtem Aufnehmen mit Säure als unlöslich abgeschiedene Kieselsäure erwies sich als vollständig inaktiv. Die Aktivität der eingedampften Lösung dagegen war, auf gleiche Gewichtsmenge umgerechnet, gleich der des Ausgangsmaterials. Die Versuche, Radium durch Mitreißen mit Hilfe eines anderen Niederschlages, z. B. $BaSO_4$, aus der Lösung auszufällen, hatte keinen Erfolg, dieser Körper ist also nicht in nachweisbarer Menge vorhanden, ebensowenig Uran. Ich lege auf diese Feststellung Wert, weil Strutt dem Orthit

1) Vergl. auch Gockel, Chemiker-Zt. 1909, Nr. 126.

einen starken Radiumgehalt zuschreibt, und es scheint mir daher auch aus diesem Grunde wahrscheinlich, daß er, wie schon oben bemerkt, eine von Thorium herrührende Wirkung auf Rechnung von Radium gesetzt hat. Die ganze Aktivität des Ausgangsmaterials fand sich wieder in dem mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag. Die von diesem abfiltrierte und eingedampfte Lösung erwies sich nach einiger Zeit als inaktiv. Nach Wiederauflösen des die Hydroxyde enthaltenden Niederschlages konnte von demselben die bei Zusatz von KOH in Lösung bleibende Tonerde abgetrennt werden. Dieselbe erwies sich als inaktiv. Der Niederschlag wurde nun in HCl gelöst und mit Oxalsäure die seltenen Erden abgeschieden. Aus der Abklingungskurve eines negativ geladenen Drahtes, der unter einer den Niederschlag enthaltenden Glocke einige Tage lang exponiert wurde, ergab sich, daß der Niederschlag Thorium enthielt. Die Lösung enthielt das Radiothor, das von ausgefälltem Fe zum Teil mitgerissen wurde. Auf die weiteren Methoden, die zur Trennung von Thorium und seinen Zerfallsprodukten, unter denen sich neben dem Radiothor das Mesothorium α bequem bestimmen ließ, angewandt wurden, soll hier, als nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehörend, nicht eingegangen werden. Auch die starke Aktivität der natürlichen Zirkonerden beruht zum größten Teil auf ihrem Gehalt an Radiothor, doch enthalten solche auch kleine Mengen von Radium. Noch aktiver als diese Erden war teilweise ihr toniges Muttergestein. Ich gedenke über diese Mineralien an anderer Stelle ausführlicher zu berichten.

Es muß auffallen, daß Strutt Gesteinen, wie z. B. dem Granit, einen Radiumgehalt von der Größenordnung 10^{-10} g Radium auf 100 g Gestein zuschreibt, während der Radiumgehalt auch stark aktiver Mineralien nur 10- bis höchstens 100 mal größer sein soll. Ich selbst habe im allgemeinen bei der Bestimmung der gesamten in der α-Strahlung zum Ausdruck kommenden Aktivität viel größere Unterschiede zwischen der mittleren Aktivität der Gesteine und der einzelner Mineralien wie des Zirkons oder Orthits erhalten. Da nach den Untersuchungen von Waters[1]) sowohl als auch nach meinen eigenen, die Radioaktivität fast ausschließlich bedingt ist durch die beigemengten stark aktiven akzessorischen Mineralien, so scheinen mir meine Resultate besser mit dem petrographischen Befund, wonach die Menge dieser oft nur mit dem Mikroskop im Dünnschliff nachweisbaren Mineralien gewöhnlich unter 1 Proz. der gesamten Gesteinsmasse bleibt, im Einklang zu stehen.

1) W. Waters, Phil. Mag. 18, 677, 1909.

Von den Mineralien selbst wurde nur der Pechstein von Meißen mikroskopisch untersucht. Erkennbar sind in der Glasmasse nur Augit- und Feldspatkriställchen.

IV. Einfluß der Verwitterung.

Elster und Geitel[1]) haben zuerst die Ansicht ausgesprochen, daß verwittertes Gestein aktiver ist als frisches. Vermutungsweise haben sie auch dafür die Erklärung gegeben, daß das letztere die Emanation stärker zurückhalte als das verwitterte Gestein. Meine Versuche zeigen, daß sich tatsächlich die von den genannten Forschern an gewissen Gesteinen beobachteten Erscheinungen auf diese Weise erklären lassen, daß aber im allgemeinen der Satz, verwittertes Gestein sei aktiver als frisches, nicht zutrifft.

v. d. Borne[2]) neigt ebenfalls der Ansicht zu, daß verwittertes Gestein aktiver ist als frisches, gibt aber selbst zu, daß seine Beobachtungen in dieser Hinsicht nicht beweiskräftig sind.

Von der Firma Krantz in Bonn a. Rh. erhielt ich Granit von Görlitz in verschiedenem Verwitterungszustand, angefangen von frischem Gestein bis zum tonigen Sand.

Die Resultate der Aktivitätsmessungen sind:

In willkürlichem Maße	geglüht	nicht geglüht
Stufe 1 (frisch)	9,0	—
„ 2	22,7	—
„ 3	42,5	—
„ 4 (stark verwittert)	13,6	—
„ 5 „ „	18,0	—
„ 6 „ „	14,9	20,1
„ 7 (sandig)	14,6	28,3—34,2
„ 8 (sandiger Ton)	16,0—24,0	41,5

Wenn auch das frische kompakte Gestein wohl am wenigsten aktiv ist, so offenbart sich kein Zusammenhang zwischen der Aktivität und dem Verwitterungszustand. Richtig ist, daß das lockere Gestein beim Glühen mehr Emanation abgibt als dies frisches Gestein im allgemeinen tut. Während solches im Maximum etwa 25 Proz. seiner Aktivität durch das Glühen verliert, beträgt bei den tonigen Granitsanden diese Differenz 50 Proz. und mehr. Die β-Strahlung wird bei Stufe 8 geringer als bei Stufe 7. Daß sich bei einem durch Wasser schon stark

1) Elster und Geitel, Phys. Zt. 5, 11, 1904.
2) v. d. Borne, Untersuchungen usw. S. 25.

ausgewaschenen Gestein wie Stufe 7 und Stufe 8 bei verschiedenen Proben auch verschiedene Aktivitätswerte ergeben, braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden. Bei einem verwitterten Glimmerschiefer von Lugano, den Elster und Geitel[1]) untersuchten, schwankte die Aktivität der einzelnen Proben im Verhältnis von 1 : 4,5

Am stärksten erwies sich der Einfluß des Ausglühens bei einem Ton aus der oberen Kreide von Neu-Guinea. Die Aktivität ging, in demselben Maße, wie oben ausgedrückt, von 7,2 auf 0,9 zurück.

Daß das frische Gestein eine stärkere Aktivität aufweist als zersetztes, konnte auch in anderen Fällen beobachtet werden. So gab ein kompakter nicht ausgeglühter Granit aus einer Specksteingrube bei Thiersheim im Fichtelgebirge eine Aktivität von 68, bereits etwas verwitterter, ebenfalls nicht geglühter, von demselben Fundorte 44. Daß Tone, wie man früher annahm, in der Regel stark aktiv sind, ist schon deshalb nicht wahrscheinlich, weil auch die Aktivität der Gesteine, aus denen sie entstehen, starken Schwankungen unterworfen ist. Tatsächlich fand ich auch Tone, welche kaum nachweisbare Spuren radioaktiver Stoffe enthalten.

Auch die Aktivität der Zersetzungsprodukte von vulkanischem Gestein ist, wie nicht anders zu erwarten, sehr verschieden. Tabelle IX (S. 517) gibt darüber nähere Auskunft. Die starke Aktivität der von Elster und Geitel zuerst untersuchten vulkanischen Verwitterungsprodukte von Capri hängt offenbar nicht mit ihrem Verwitterungszustand, sondern damit zusammen, daß die jüngeren vulkanischen Gesteine aus jenen Gegenden, ebenso wie der von mir untersuchte Basalt von Albano überhaupt stark aktiv sind.

V. Granite und verwandte Gesteine.

Die Zahlen (10^{-3} E.S.E. für 30 g Substanz) für die ausgeglühte Substanz schwanken demnach zwischen 0,009 und 0,23, also im Verhältnis von 1 : 26. Die aktivsten untersuchten grobkörnigen Granite sind die vom Fichtelgebirge und von Sumatra. Bei der nahen Verwandtschaft der Granite mit den Porphyren einerseits, den Apliten und Pegmatiten andererseits, scheint es mir angezeigt, zuerst die Zahlen für diese Gesteine zu geben, bevor ich in die Diskussion des Materials eintrete. Wir werden sehen, daß die Verhältnisse bezüglich der Radioaktivität hier ganz ähnlich liegen; dasselbe gilt für die Syenite, die hier ebenfalls gleich aufgeführt werden mögen.

1) Elster und Geitel, Phys. Zt. 5, 321, 1904.

Tabelle II. Granit.

	α-Strahlung		β- u. γ-Strahlung
	nicht geglüht	geglüht	
Granit, Gorontalo, Residenz Menado Celebes	—	0,0091	—
Granit, Fluß Harau Gadang, Res. Sumatras Westküste, Sumatra	—	0,1014	—
Granit, Baveno	0,0194	—	0,35
„ Jekatarinenburg, Ural	—	0,0089	—
„ Finsteraarhorn, verwittert	0,113	—	—
„ Görlitz, Schlesien, frisch	—	0,0129	—
„ „ „ weniger frisch	—	0,0350	—
Granit, Görlitz, Schlesien, verwittert, siehe oben	0,0150-0,0721	0,0133-0,0231	0,12—0,68
Granit, Thiersheim, Fichtelgebirge	0,118	—	—
„ „ angewittert	0,077	—	—
„ Theben, Karpathen	0,019	—	—
„ Virbo, Schweden	0,0080	—	—
„ Gasternthal, Kt. Bern	0,0174	0,0155	—
Amphibolgranit, Belchen, Vogesen	—	0,0755	—
Epidotgranit, Aach, Böhmen	—	0,0477	—
Pinitgranit, St. Nabord, Vogesen	—	0,0079	—
Turmalingranit, Auerbach, Bergstr.	0,0261	—	—
Mikrogranit, Altenberg, Sachsen	—	0,234	—
Granitbrocken aus Rotliegendem	—	0,235	—
„ Oos bei Baden-Baden	—	0,023	—

Tabelle III. Porphyre.

	α-Strahlung	
	nicht geglüht	geglüht
Porphyre, St. Nabord, Vogesen	—	0,0570
Hornsteinporphyr, topasiert, Graupen, Erzgebirge	—	0,0260
Granitporphyr, Arendal	0,0100	0,0260
„ Weinheim, Odenwald	—	0,0540
Quarzporphyr, Dossenheim „	0,0991	—
„ Weinheim „	—	0,0887
„ Goembang, Borneo	—	0,0052
„ Banganite, Res. Menado, Celebes	0,0174	—
„ Gang in Syenit, Tapanoeli, Sumatra	0,0118	—
Quarzporphyrtuff, Bozen, Tirol	0,0610	—
Syenitporphyr, Gerlumont, Vogesen	—	0,0554
„ Rochesson „	0,104	0,0785

Tabelle IV.

Syenit.

	α-Strahlung	
	nichtgeglüht	geglüht
Syenit, Kongsberg, Norwegen	—	0,0246
„ rot, Kongsberg, Norwegen	—	0,0432
„ Rupt, Vogesen	—	0,0630
Augitsyenit, Insel Samesa, Res. Westerabteilung Borneo	0,0035	—

Tabelle V.

Aplit und Pegmatit

	α-Strahlung	
	nichtgeglüht	geglüht
Aplit, Aiguille du midi, Montblanc	2,80	—
Aplit mit Granaten, Preßburg	—	0,00700
Pegmatit, Cerro, Montevideo	0,0104	—
„ Bagnères, Pyrenäen, glimmerarm	—	0,00870
„ „ „ glimmerreich	—	0,0216
„ Christiania, Norwegen	—	0,0313
„ Hausach, Schwarzwald	—	0,0123
„ Mt. Abis, Himalaya	—	0,2020
„ Ajmir, Vorderindien	—	0,0028

Genauer untersucht wurde wegen seiner starken Aktivität, welche den dreifachen Wert von der des Fango erreicht, der Aplit von der Aiguille du midi. Es stellte sich heraus, daß die vom Thorium ausgehende Strahlung dreimal stärker war, als die vom Radium hervorgerufene. Da nun nach Pegram[1]) die von Radium im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten entwickelte Wärmemenge 3000000 mal größer ist, als die von der gleichen Menge Thorium, das sich ebenfalls im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten befindet, so muß der Gehalt des vorliegenden Gesteins an Thorium 10^7 mal größer sein als der an Radium, was in guter Übereinstimmung ist mit den Zahlen von Blanc und Joly. Nur Thorium und kein Radium fand sich in dem Granit von Harau Gadang und dem Quarzporphyr von Sumatra. Das Resultat der quantitativen Bestimmungen[2]) ist:

1) I. Pegram, Le Rad. 5, 271, 1908.

2) Bellmer, Dissertation.

	g-Thorium im g-Gestein
Quarzporphyr, Sumatra	$3{,}1 \times 10^{-5}$
Quarzporphyr, Dossenheim	$6{,}2 \times 10^{-5}$
Syenitporphyr, Vogesen	$3{,}7 \times 10^{-5}$
Granit, Weinheim	$3{,}7 \times 10^{-5}$
Quarzporphyr, Weinheim	$3{,}2 \times 10^{-5}$
Granit I, Rotliegendes, Oos	$5{,}1 \times 10^{-5}$

Bamberger[1]) gibt an, daß er hauptsächlich die grobkörnigen Granite aktiv gefunden hat. Wie der Mikrogranit von Altenberg, aber auch verschiedene andere der von mir untersuchten Proben zeigen, läßt sich diese Wahrnehmung nicht verallgemeinern. Die Aktivität der Gesteine dieser Gruppe beruht vorwiegend auf ihrem Gehalt an Orthit, Zirkon und Titanit. Das letztere Mineral ist besonders für die Syenite charakteristisch. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, sind diese akzessorischen Mineralien sehr unregelmäßig im Gestein verteilt, die Aktivität einer einzelnen Probe hängt deshalb mehr oder minder vom Zufall ab. Um Durchschnittswerte zu erhalten, muß man größere Gesteinsmengen pulvern und einen Teil des gut gemischten Pulvers der Untersuchung unterwerfen. Daß z. B. der glimmerreiche Pegmatit von Bagnères aktiver ist als der glimmerarme, dürfte wohl auf einen Gehalt des Glimmers an mikroskopischen Zirkonkriställchen beruhen. Bei der mikroskopischen Untersuchung verraten sich solche am ersten durch die pleochroitischen Höfe, die sie umgeben. Biotitglimmer, der sich z. B. in dem sehr stark aktiven Pegmatit von Mount Abis findet, enthält nach Angabe der Lehrbücher in der Regel Titanit eingeschlossen. Meine eigenen petrographischen und chemischen Untersuchungen des genannten Gesteins sind noch nicht abgeschlossen. Daß der andere der beiden von mir untersuchten indischen Pegmatite, der von Ajmir so gut wie inaktiv erscheint, rührt davon her, daß die mir zur Verfügung stehende Probe ausschließlich aus großen Quarz- und Orthoklaskristallen mit sehr wenig Glimmer besteht und andere Mineralien sich in derselben nicht erkennen lassen.

Die großen Schwankungen der Aktivität, die im Verhältnis von 1 : 70 oder, wenn wir von dem obengenannten indischen Pegmatit absehen, im Verhältnis von 1 : 23 stehen, verdienen noch aus einem anderen Grunde besondere Beachtung. Die Pegmatite nehmen nämlich nach verschiedenen Richtungen hin eine Ausnahmestellung ein. Sie zeichnen sich durch besondere Unregelmäßigkeiten in der Struktur

1) Bamberger, Wien. Ber. **117**, 1055, 1908.

und der gesamten Beschaffenheit aus. Die meisten Geologen nehmen an, daß sie nicht auf dieselbe Weise wie der Granit entstanden sind. Ihre Bildungstemperatur soll eine relativ niedrige gewesen sein, wie das Auftreten einer Reihe von Mineralien, wie Andalusit, Granat, Staurolith, Turmalin beweist. Weinschenk nimmt sogar an, daß die Pegmatite nicht aus gewöhnlichem Schmelzfluß, sondern aus einem Mittelding zwischen Schmelzfluß und wässeriger Lösung, auf alle Fälle unter Mitwirkung von viel Wasser entstanden sind. Rosenbusch nimmt wenigstens für eine Reihe von Pegmatiten die Mitwirkung des Wassers bei der Bildung an.

Die Aktivität, die sich ganz ähnlich verhält wie die der Granite, läßt nach dieser Hinsicht keine Schlüsse zu. Die großen Schwankungen erklären sich um so leichter, als die Pegmatite neben den schon im Granit vorkommenden aktiven Mineralien auch noch andere sehr aktive wie Monazit, Niobit, Xenotim enthalten.

Bei den von mir untersuchten Stücken, die unter dem Gesichtspunkt ausgewählt waren, daß sie den Pegmatitcharakter deutlich zeigten, d. h. in der Hauptsache aus grobkörnigen Stücken mit großen Kristallen von Quarz, Feldspat, Muskowitglimmer und Turmalin bestanden, sind vielleicht diese Bestandteile etwas mehr zurückgetreten, als es im Durchschnitt der Fall ist. Dagegen ist der Aplit von der Aiguille du midi, wie die chemische Untersuchung, die viele seltene Erden erkennen läßt, zeigt, offenbar reich an solchen Mineralien. Es zeigt sich eben bei diesen Gesteinen besonders deutlich, daß, wie schon bemerkt, sogar bei von demselben Fundort entnommenen Proben die Aktivität je nach der zufälligen Verteilung dieser akzessorischen Mineralien stark schwanken kann. Bei feinkörnigen Varietäten wie dem Mikrogranit wird man eher darauf rechnen können, auch schon bei der Untersuchung weniger Handstücke den Durchschnittswert zu erhalten.

Daß die Radioaktivität der Granite durch die schweren Beimengungen bedingt ist, bemerkt auch Bamberger. Da die hier behandelten Gesteine häufig Erzgänge in sich einschließen, und z. B. im Granit eingewachsen neben anderen Erzen Kalkuranit und Uranglimmer gefunden wird, so kann ein Teil der Aktivität der angeführten Gesteine auch durch den Urangehalt bedingt sein. Der chemische Nachweis der geringen Uranmenge, die zur Erklärung der gefundenen Aktivität nötig ist, ist sehr schwer und nur dann zu führen, wenn größere Gesteinsmengen der chemischen Untersuchung unterworfen werden. Da Uran keine Emanation abgibt, so ist sein Nachweis auch nach dem von Strutt und Joly angewandten Verfahren unmöglich. Eine Proportio-

nalität zwischen Uran- und Radiumgehalt, wie sie Strutt in seiner Arbeit über den Heliumgehalt der Mineralien annimmt, braucht dann nicht vorhanden zu sein, wenn durch einen Prozeß, wie sie bei der Bildung von Erzgängen stattfinden, das Uran oder vielleicht auch das Radium von seiner ursprünglichen Lagerstätte weggeführt wurde. Die beiden Granitstücke aus dem Rotliegenden von Baden-Baden, deren Aktivitäten sich wie 1 : 10 verhalten, waren beide etwas verwittert. Sie ließen äußerlich keinen Unterschied erkennen.

An dieser Stelle kann schon bemerkt werden, daß die bis jetzt behandelten Gesteine, von ganz vereinzelten Vorkommnissen einiger stark aktiven Laven abgesehen, weitaus die aktivsten aller Gesteine sind. Mit dieser Beobachtung steht auch die Erfahrung im Einklang, daß die aus dem Granit und Porphyr entspringenden Quellen in der Regel reich an Radiumemanation sind. Nach v. d. Borne findet man auch in den aus Granitboden stammenden Luftproben mehr Radium- und Thoriumemanation als an anderen Orten.

Äußerlich und wohl auch ihrem geologischen Alter nach von den bis jetzt behandelten Gesteinen sehr verschieden, aber wegen ihres Orthoklasgehaltes in den Lehrbüchern meistens mit diesen zusammengestellt, sind die Trachyte.

Folgende Proben wurden von diesen untersucht:

Tabelle VI.

	Strahlung geglüht, 30 g
Grünsteintrachyt, Schemnitz, Ungarn	$0{,}0085 \times 10^{-3}$ E.S.E.
Zöldtrachyt, Kolpach, Ungarn	0,0210
Trachyt, Drachenfels, Siebengebirge, etwas verwittert	0,0370
Sanidinit, Viterbo, Rom	0,0660

Das aktivste dieser Gesteine ist der Sanidinit, der auch in der Regel reich an den verschiedenartigsten Mineralien ist, die auf seinen Drusenräumen sitzen. Bei den eigentlichen Trachyten sind akzessorische Mineralien seltener, man findet in der Regel neben dem schwach aktiven Apatit, Titanit und noch seltener Zirkon, dementsprechend finden wir auch keine besonders hohen Werte der Aktivität. Immerhin ist die Aktivität des Trachytes vom Drachenfels, in dem sich bei der mikroskopischen Betrachtung neben einer Reihe anderer Mineralien wie Feldspat (Plagioklas), Sanidin und Biotit auch Magnetit, Titanit, Apatit und Zirkon erkennen ließ, nicht unbeträchtlich.

Nach der Struttschen Methode der Radiumbestimmung wurden mit Hilfe der geschilderten Emanationsmessung folgende Werte erhalten:

Granit, Harau Gadang, Sumatra . $28{,}8 \times 10^{-12}$ g im g-Gestein
Epidotgranit, Aach, Böhmen . . $23{,}3 \times 10^{-12}$ g „ „
Syenitporphyr, Gerlumont, Vogesen $67{,}2 \times 10^{-12}$ g „ „
Aplit, Aiguille du midi . . . . $36{,}2 \times 10^{-12}$ g „ „

Zweierlei fällt bei der Betrachtung dieser Zahlen auf:

1. Sie sind ungefähr fünfmal so groß als die von Strutt erhaltenen.

2. Die nach der Methode der α-Strahlung erhaltenen Werte sind den Emanationsmengen nicht proportional. So liefern der Granit von Sumatra und der von Böhmen Mengen von Radiumemanation, die sich wie 5:4 verhalten, während die Strahlungen im Verhältnis von 5:2,4 zueinander stehen. Noch auffallender ist das Verhältnis bei dem Aplit, dessen Strahlung 28 mal stärker ist als die des Granits von Sumatra, während die erhaltenen Emanationsmengen sich nur wie 5:4 verhalten. Die großen Unterschiede sind durch den Thoriumgehalt bedingt; denn wie ich oben schon bemerkt habe, sind eine Reihe stark aktiver Mineralien, wie Orthit, Zirkon u. a., fast radiumfrei, während sie sehr große Mengen Thorium enthalten. Merkwürdigerweise gelang es mir nicht, in Dünnschliffen von dem stark aktiven Granit von Sumatra Einschlüsse akzessorischer radioaktiver Mineralien mit Bestimmtheit nachzuweisen. Nur winzige Kriställchen von Apatit waren neben zerbrochenen Quarzkörnern, Glimmer (Biotit), Orthoklas, Plagioklas und Mikroklin sichtbar. Reich an Einschlüssen besonders von einer schwarzen kompakten Masse (Magneteisen oder Titanit?) war dagegen der Quarzporphyr von Tapanoeli, der aber an Aktivität dem oben genannten Gestein nachsteht.

Die von mir auf Aktivität untersuchten Gesteine von Weinheim sind von Rosenbusch mikroskopisch untersucht worden. Sie sind sehr reich an Apatit, Titanit und Zirkon. Der Granitporphyr von Rochesson, der ungefähr dieselbe Aktivität besitzt wie der Granit von Sumatra, läßt ebenfalls neben Biotit mit Apatiteinschlüssen, solche von Zirkon erkennen, die von pleochroitischen Höfen umgeben sind.

VI. Plagioklasgesteine.

Das Ausglühen wurde teilweise unterlassen wegen der Geringfügigkeit der Aktivität dieser Gesteine.

Ein Blick auf die Tabelle lehrt sofort den großen Unterschied in

Tabelle VII.

	Strahlung	
	nicht geglüht	geglüht
Quarzdiorit, Pohé bei Gorontalo, Res. Menado, Celebes	—	0,000
Diabasporphyrit, Kap Hoelapa bei Soemalato, Res. Menado, Celebes	—	0,0035
Diabas, Rio grande dal Sul	—	0,0031
„ „ „ „ „	—	0,0062
„ „ „ „ „	0,0105	—
Melaphyr-Blasenstein, Rio grande dal Sul, Indien	—	0,0110
Forellenstein, Gloggnitz	—	0,066
Gabbro, Cap Batoe Blad, Res. Westerabteilung, Borneo	—	0,000
Saussuritsmaragditgabbro, Allalingletscher bei Saas, Wallis	—	0,000
Enstatitgabbro, Berg Antokkan, Res. Sumatras Westküste	—	0,0075
Olivingabbro, Frankenstein, Odenwald	—	0,000
„ Magnetstein, Frankenstein, Odenw.	—	0,000
Hyperitgabbro, Oedegarden, Norwegen	—	0,0015
Gabbro, Oedegarden, Norwegen	—	0,0092
„ Talhorn, Vogesen	0,000	—
Hypersthenit, Liech, Tirol	—	0,000
Norit, Radautal, Harz	—	0,000
Hornblendepyroxenandesit, Ngebelsee, Res. Madioen, Java	—	0,0070
Augitandesit, Maoempang, Siboga, Res. Tapanoeli, Westküste Sumatras	—	0,0053
Hornblendeandesit, Dorf Komboran, Res. Kedoe, Java	0,0055	—
Hornblendeandesit, Berg Sago, Res. Sumatras Westküste	0,0122	—
Pyroxenandesit, Berg Wilis, Res. Kediri, Java	0,0058	—
Quarzandesit, Tegalombo, Res. Madioen, Java	0,0035	—
Andesit, Tumbo, Schweden, frisch	0,0040	—
„ „ „ verwittert	0,0040	—
„ Steinberg, Siebengebirge a. Rhein	—	0,0170

der Aktivität gegenüber den im vorigen Kapitel behandelten Gesteinen. Dieser Unterschied ist um so auffallender, als Quarzdiorit und Diorit durch Übergänge mit Granit resp. Syenit in Verbindung stehen; doch bleibt der Kieselsäuregehalt immer an der unteren Grenze von dem der Granite. Daß basische Gesteine in der Regel schwächer aktiv

sind, als die meistens auch an Mineralien reichen sauren, ist auch schon von anderer Seite bemerkt worden; nur Florance[1]) kommt zu dem gegenteiligen Resultat, daß die Aktivität mit zunehmender Basizität wächst. Zum Teil mag die Geringfügigkeit des Gehaltes an radioaktiven Substanzen auch darauf beruhen, daß der kaum aktive Feldspat in der Gestalt von Plagioklas drei Viertel des ganzen Gesteins auszumachen pflegt. Die hauptsächlichste Ursache aber ist, daß die oben erwähnten aktiven akzessorischen Mineralien in diesen Gesteinen fehlen, an ihre Stelle treten nicht aktive Pyroxene und Granaten. Die Titansäure, die in den Gabbros bis 2 Proz. der Gesamtmasse ausmachen kann, stammt aus dem inaktiven Titaneisen, Titanit ist in diesen Gesteinen selten, dagegen findet es sich häufiger, ebenso aber auch Zirkon in den ebenfalls in diese Gruppe gehörenden Andesiten, die im Mittel auch stärker aktiv sind als die Gabbros. In den Diabasen ist der Zirkon wieder selten. In größerer Menge ist dagegen der schwach aktive Apatit in diesen vorhanden. Florance (l. c.) fand den Radiumgehalt eines Diabases von Auckland Is. zu $0{,}43 \times 10^{-12}$ g im Gramm Gestein, d. i. ungefähr zu einem Zehntel der durchschnittlich von Strutt und Joly in anderen Gesteinen gefundenen Menge.

Eine Ausnahmestellung in dieser Gruppe nimmt der Forellenstein ein mit seiner zwar auch nicht beträchtlichen, aber doch die anderen Gesteine weit überragenden Aktivität. Ich konnte noch nicht feststellen, welche Einschlüsse diese Resultate hervorrufen.

Auch die von mir geprüften Gesteine von Frankenstein im Odenwald sind von Rosenbusch[2]) mikroskopisch untersucht worden. Er gibt neben den makroskopisch erkennbaren Bestandteilen, Plagioklas, Dialag und Eisenkies, als makroskopische Einschlüsse Epidot und Apatit an. Es ist bemerkenswert, daß nach demselben Autor[3]) der von mir ganz inaktiv befundene Norit vom Radauthal neben Biotit, Magnetit, Apatit und Zirkon in zahlreichen Körnern aufweist.

Aus der Gruppe der Natrongesteine konnte ich nur eines, nämlich Nephelindolerit vom Löbauer Berg, Sachsen, untersuchen. Die Aktivität von 30 g betrug $0{,}02 \times 10^{-3}$ E., übersteigt also, wenn wir von dem Forellenstein absehen, bedeutend die Aktivität der an radioaktiven Stoffen reichsten Plagioklasgesteine und kommt den am schwächsten aktiven Syeniten gleich. Die mikroskopische Untersuchung läßt u. a. pleochroitischen Augit und Titaneisen erkennen.

1) C. H. Florance, Phil. Mag. **18**, 812, 1909.
2) H. Rosenbusch, Physiographie der Gesteine. Bd. II, 3. Aufl., S. 297.
3) l. c., S. 305.

VII. Spaltungsgesteine.

Von diesen sind die Aplite und Pegmatite bereits im Kapitel V behandelt worden.

Die bereits früher besprochene Minette von Capo di Gata, Spanien, zählt mit $0{,}388 \times 10^{-3}$ E.S.E. pro 30 g zu den aktivsten der untersuchten Gesteine, während der verwandte Kersantit von Zwingenberg a. d. Bergstraße, ebenso wie der Odinit von Mühlthal bei Eberstadt im Odenwald sich als inaktiv erweist. Entsprechend ihrer starken Strahlung gibt die Minette, nach der Struttschen Methode bestimmt, einen Radiumgehalt von $2{,}44 \times 10^{-10}$ g Radium, das ist das 50fache des mittleren Struttschen Wertes.

Es fehlen diesen Gesteinen nach Weinschenk Beimengungen wie Zirkon und Titanit. Die starke Aktivität der spezifisch schweren Minette wird wohl mit ihrem Biotitgehalt zusammenhängen. Im Odenwald ebenso wie in verschiedenen anderen deutschen Mittelgebirgen kommen diese Gesteine in einzelnen Gängen und meist geringer Mächtigkeit (1—2 m) zwischen Granit- und Syenitmassiven vor. Die radioaktiven Mineralien bleiben also in dem Hauptmassiv konzentriert und finden sich nicht in diesen gangartigen Einlagerungen. So lassen sich z. B. bei der mikroskopischen Betrachtung des Odinits von Eberstadt nur Plagioklas, Hornblende, Augit und vereinzelte Magnetitkörnchen erkennen.

Tabelle VIII. Basalt.

	Strahlung	
	nicht geglüht	geglüht
Basalt, Ranoe, Dempet, Res. Passersean, Java.	—	0,0000
„ Toeggorono bei Djombang, Res. Soerabaya, Java	0,0010	—
Basalt, Weilberg, Siebengebirge	—	0,0000
„ Mont Rodeix, Auvergne	—	0,0000
„ Albano, Rom	—	0,0740
Leucitbasalt, Insel Bavoean, Res. Soerabaya, Java	—	0,0160
Leucitbasalt, Berg Ringgit, Res. Besoeki, Java	—	0,0087
Leucitit, Berg Moenia, Res Samarong, Java	—	0,0430
Basalttuff, Maria Laach, Eiffel	0,0680	0,0[illegible]00
„ Leilicher Kopf, Andernach a. Rhein	—	0,0190
Glimmerbombe, Gänsehals am Laacher See	—	0,0105
Lava, Laacher See	—	0,0043
Traß, Plaidt, Andernach a Rhein	—	0,0665
Olivinbasalt, Auerbach a. d. Bergstraße	—	0,0070

Von einigen sandigen Zersetzungsprodukten des Basaltes vom Siebengebirge wurde auch die β-Strahlung bestimmt. Dieselbe schwankte zwischen 0,3 und 2,5 Chlorkaliumeinheiten. Nur wenig stärker, nämlich 3,2 dieser Einheiten, war die β-Strahlung des Basalttuffes von Maria Laach.

Von den eigentlichen Basalten weist nur der von Albano eine starke Aktivität auf, was wahrscheinlich auf einen Zirkon- und Titanitgehalt zurückzuführen sein wird. Am nächsten steht ihm von kompakten Gesteinen der Leucitit von Java. Von den Leucititen ist bekannt, daß sie reich sind an akzessorischen Mineralien, vor allem an Titanaugit, dessen pleochroitische Höfe den Gehalt an radioaktiven Stoffen erkennen lassen. Auch der Leucit selbst enthält nach Ebler[1]) einen noch nicht näher bestimmten radioaktiven Bestandteil.

Der Traß und die Tuffe, die ich nur wegen ihres Vorkommens hierher gestellt habe, müssen natürlich eine ziemlich wechselnde mineralische Beschaffenheit aufweisen. Im allgemeinen scheint es, daß sich in ihnen die aktiven Bestandteile des Magmas in relativ stärkerem Maße konzentrieren. Zu dem Resultate, daß die Aktivität solcher Tuffe stark schwankt, im Durchschnitt aber ziemlich hoch ist, kommt auch Schlundt (Chemik.-Zt. 1908, 2, S. 1746), der nach der Methode von Strutt arbeitete. Der Traß von Andernach enthält nach der mikroskopischen Untersuchung reichlich Titanit; der Basalt vom Siebengebirge nur Olivin, Augit, Plagioklas und Magnetit.

Mit meinen Resultaten, daß die Aktivität der Basalte unter sich zwar schwankt, aber im Durchschnitt unter der der Granite bleibt, stimmen auch die Zahlen von Strutt[2]) überein, nach denen der Radiumgehalt der Basalte zwischen 0,613 und 1,26, der der Granite zwischen 0,723 und $9{,}55 \times 10^{-12}$ g Radium im g-Gestein schwankt, wobei von den acht untersuchten Graniten aber sieben eine Radioaktivität von mehr als $3{,}7 \times 10^{-12}$ g aufweisen. Florance (l. c.) findet in guter Übereinstimmung mit Strutt den Radiumgehalt zweier Basalte von Auckland zu 0,81 resp. $1{,}61 \times 10^{-12}$ g pro Gramm Gestein.

Der Leucitit vom Berg Moenia, Java, enthält nach meiner Emanationsmessung $49{,}3 \times 10^{-12}$ g. Auch diese Zahl ist wie meine früheren höher als die Struttschen. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß auch die α-Strahlung des Gesteins relativ hohe Werte liefert.

Von feldspatfreien Gesteinen, die man gewöhnlich in eine beson-

1) E. Ebler, Zeitschr. f. angew. Chemie **21**, 737, 1908.
2) R. I. Strutt, Proc. Roy. Soc. **77**, 472, 1906 und **78**, 150, 1907.

dere Gruppe zusammenzufassen pflegt, konnte ich nur einen Diallagit aus Mosedale (Cumberland) untersuchen, der fast inaktiv war.

VIII. Vulkanische Aschen.

Tabelle IX.

	α-Strahlung ungeglüht	β- u. γ-Strahlung $Cl\,K = 1$
Vesuv		
grau	0,021	—
rosa	0,024	—
grau 1906	—	0,12
rosa 1906	—	0,11
Schlackensand 1906	—	0,16
Niederländisch-Indien		
Asche, sehr dunkel, Suneru, Malang, Eruption Juni 1903	0,0017	—
Asche, Krakatau 1883, gesammelt in Batavia	0,0173	—
Asche Krakatau, hellgrau, gesammelt auf dem Meere, 5° 55′ S. B. 95° 10′ E. L.	0,0134	—
Asche Krakatau, grau, Batavia, 27. 8. 1883	0,0005	—
Asche Krakatau, grau, Batavia, 27. 8. 1883, aus Groote Rivier	0,081	—
Asche Aberapi, Eruption 15./16. April 1882, gefallen in Lavay	0,043	—
Asche Klat, Eruption 1901, gesammelt Pekalongun	0,026	—
Asche Ternate, Eruption 22./23. Mai 1898, dunkelbraun	0,0052	—
Lapilli, Krakatau, gef. Long Eiland, September 1896	0,0060	—
Mont Pelée, Martinique		
Asche, grau, Eruption Mai 1902, gefallen Barbados	0,0000	—
Tuff, Epomeo, Ischia, geglüht	0,0325	—

Die erste der aufgeführten Aschen vom Vesuv hat demnach eine Aktivität von 0,000087, die aktivste Asche vom Krakatau eine solche von 0,00035 Urankaliumsulfateinheiten. Auffallend ist, daß diese aktivste Asche ganz in der Nähe des Ortes gesammelt wurde, an dem am gleichen Tage eine solche fiel, deren Aktivität kaum nachweisbar ist. Die von Elster und Geitel[1]) untersuchte Asche vom Ätna und die

1) Elster u. Geitel, Phys. Zt. 5, 321, 1904.

von Becker[1]) untersuchte Asche von Ischia halten sich mit 0,0003 resp. 0,0002 Urankaliumsulfateinheiten in der Nähe der Krakatauasche, während die von mir untersuchten Vesuvaschen durchweg bedeutend weniger aktiv sind. Doch ist wegen der eingangs angegebenen Mängel des Verfahrens, zu denen noch hinzukommt, daß die genannten Autoren die induzierte Aktivität nicht berücksichtigt zu haben scheinen, auf die absoluten Zahlen kein hoher Wert zu legen.

Das aktivste der hierher gehörenden Produkte (0,001 Urankaliumsulfateinheiten) fand Skarpa[2]) in den schwärzlichen Aschen vom Vesuv, Eruption April 1906. Die Aktivität der meisten der von ihm aufgeführten Aschen ist etwas geringer als die der aktivsten Krakatauaschen. Auch aus seinen Zahlen ergibt sich, daß die Aktivität der Produkte desselben vulkanischen Ausbruches innerhalb weiter Grenzen schwanken kann.

Die Verschiedenheit in der Aktivität der einzelnen Aschen und Tuffe erklärt sich genügend durch die sehr weitgehende Verschiedenheit in der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung. Im allgemeinen bleibt die Aktivität ziemlich schwach. Dieser Umstand ist wohl auf den Reichtum an Quarz, Chalzedon, Orthoklas- und Plagioklaskriställchen zurückzuführen. Bruchstücke der oben als besonders aktiv erwähnten Mineralien sind, wie ich der Literatur entnehme, in den Aschen nicht aufgefunden worden. Eine Vermengung mit Sedimentgesteinen, wie sie bei manchen Tuffen auftritt, mag dann noch weiter zur Herabsetzung der Aktivität beitragen.

Gegenüber den großen Schwankungen, die alle nach der Methode der α-Strahlung arbeitenden Beobachter in der Aktivität der einzelnen Gesteine gefunden haben, halten sich die für Laven gemessenen in verhältmäßig engen Grenzen.

Es schwanken z. B. die von Nassini gemessenen Werte für Laven im Verhältnis von 1:4,8, die von Skarpa im Verhältnis von 1:7,5, die von Becker nur im Verhältnis von 1:1,5, dagegen die vom Verfasser in Aschen gefundenen im Verhältnis von 1 : 16. Joly[3]) erhielt für den Thoriumgehalt von Vesuvlaven Werte, die zwischen $0{,}9 \times 10^{-5}$ und $3{,}6 \times 10^{-5}$ schwankten. Es sind dies gleichzeitig die höchsten der von ihm für den Thoriumgehalt von Gesteinen gemessenen Werte; doch ist dieser Überschuß viel zu gering, um, wie auch Joly[4]) selbst betont, einen

1) Becker, Ann. d. Physik **20**, 634, 1906.
2) O. Skarpa, Atti R. Accad. Linc. **16**, 2, 44.
3) J. Joly, Phil. Mag. **18**, 577, 1909.
4) Radioakt. u. Geol. S. 79.

Anhalt zu bieten für die mehrfach geäußerte Ansicht, daß ein Zusammenhang bestehe zwischen Vulkanismus und Radioaktivität. Meine Zahlen, die sich allerdings nur auf Aschen beziehen, sind einer solchen Hypothese noch ungünstiger, da sie für die untersuchten Produkte durchweg eine geringere Aktivität aufweisen, als sie die Granite und andere Gesteine besitzen.

IX. Sedimentgesteine.

Es mögen hier zuerst die am einfachsten zusammengesetzten, die aus Verwitterungslösungen entstanden sind, wie Kalksteine, Steinsalz und Gips, behandelt werden. Von den letzteren haben schon Elster und Geitel gefunden, daß sie in der Regel inaktiv sind. Ich fand diese Beobachtung in einer Reihe von Salzvorkommen, z. B. der Salinen von Rheinfelden und Schweizerhall bei Basel bestätigt. Schwach aktiv erwies sich dagegen der zwischen dem Salz lagernde Ton.

Tabelle X.

	α-Strahlung nicht geglüht	β-Strahlung $Cl K = 1$
Anhydrit, Staßfurt	0,0000	—
Gips, Khewra, Salt Rouge, Vorderindien . .	0,0000	—
Dolomit mit Bittersalz gemengt, Baden i. Aargau	0,0070	0,14
Bittersalz mit Ton, ebenda	0,0280	—

Das aus dem Auflösen des Bittersalzes gewonnene Mineralwasser enthält keine Emanation. Die Aktivität ist also auf Rechnung des beigemengten Tones zu setzen.

Von mechanischen Sedimenten wurde ebenfalls nur eine geringe Anzahl untersucht, weil z. B. von den Tonen schon bekannt ist, daß ihre Aktivität innerhalb weiter Grenzen schwankt und eine Gesetzmäßigkeit bei diesen mehr zufälligen Gemengen nicht zu erwarten war. Die Gesteine sind zum Teil wegen der vorauszusehenden geringen Aktivität in ungeglühtem Zustand untersucht worden.

Daß einige von diesen Schiefern, z. B. der von der Zoptspitze, eine höhere Aktivität besitzen, wird wohl auf einen Gehalt von Rutil, Monazit oder Xenotim zurückzuführen sein. Über die beiden von Hezner untersuchten Schiefer soll weiter unten bei den kristallinischen Schiefern gesprochen werden. Sämtliche untersuchten Gesteine mit Ausnahme des Tones von Neu-Guinea gehören der Klasse der an Tonerde ärmeren Schiefer an.

Tabelle XI.

	α-Strahlung	β-Strahlung
Ton, obere Kreide, Neu-Guinea, nicht geglüht	0,0111	—
„ „ „ „ geglüht . .	0,0014	—
Dachschiefer, Glarus, geglüht	0,0092	—
Tonschiefer, Airolo, St. Gotthard, ungeglüht .	—	0,04
Glimmerschiefer [1]), Giarnai, Tessin, ungeglüht .	0,0038	—
Ton, Rotliegendes, Oos b. Baden-Baden, ungeglüht	0,0293	—
Glimmerschiefer, Sasso rosso [2]), Airolo, ungeglüht	0,0038	0,07
„ Zoptspitze, Tirol	0,0226	—
„ mit Verrucano, Menaggio, Comer-See, ungeglüht	0,0088	0,13
Sericitschiefer, Lötschberg, Kt. Bern	0,0055	—
Sericitquarzit, „ „ „	0,0100	—
Phyllit, Theben, Kleine Karpathen	0,0036	—

Tabelle XII. Sandsteine.

	α-Strahlung	β-Strahlung
Molasse, Süßwasser, Kt. Bern	0,0140	0,20
Wüstensand, Kairo	0,0000	0,00
Sand aus dem Tessin, glimmerreich	0,0062	0,09
„ „ Valsareia, Kt. Tessin	0,0026	0,07
„ „ Jubulpor, Zentralprovinz, Indien . .	0,0000	—
Rotliegendes, Baden-Baden	0,0530	—

Tabelle XIII.

Kalksteine. Sämtlich ungeglüht.

	α-Strahlung	β-Strahlung
Alpenkalk, Varenna, Comersee	0,0000	0,04
Steinkalk, Lavenothal	—	0,00
Tertiärer Kalk, Oehningen bei Schaffhausen .	0,0130	0,10
Jurakalk, Neuchatel	0,0000	—
Korallenkalk, Neu-Guinea	0,0000	—
Kreide, Mastricht	0,0012	0,02
Kalktuff, Quellabsatz, Schuls, Engadin . . .	0,0000	—
Kristallinischer Kalk, Mt. Abu, Vorderindien .	0,0000	—
Körniger Kalk, Eozoon bavaricum, Steinberg, Passau	0,0450	—
Dolomit, Binnenthal, Wallis, sehr reich an Mineralien	0,0086	—

1) Chemisch untersucht von L. Hezner, Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläont., Beilage-Band **27**, 181.

2) L. Hezner, l. c., S. 190.

Von allen diesen Gesteinen besitzen zwei, nämlich das Rotliegende aus Baden-Baden und der körnige Kalk von Passau, eine beträchtliche Aktivität. Das erste Gestein ist ein Verwitterungsprodukt der stark aktiven Badener Porphyre. Die Ursache der starken Aktivität des zweiten bedarf noch näherer Untersuchung. Radiumgehalt nach der Emanationsmessung 40×10^{-12} g.

Tabelle XIV.

Seeschlamm.

Sämtliche Proben aus dem Atlantischen Ozean, westlich von Spanien.

Nr.	Tiefe	Kalkgehalt d. geglühten Substanz	α-Strahlung in HCl unlöslich	α-Strahlung
111	1540 m	40,2 Proz.	56,0 Proz.	0,0313
104	4682 m	74,2 Proz.	12,1 Proz.	0,0236
133	5717 m	—	—	0,0331
105	5940 m	18,3 Proz.	41,8 Proz.	0,0383

Die vier Proben waren mir durch die Güte S. H. des Fürsten von Monaco überlassen worden. Da ein scharfes Trocknen in jedem Fall nötig war, so wurden sie vor der Untersuchung schwach geglüht. Nr. 104 und 105 wurden auch vor dem Ausglühen untersucht. Bei 104 zeigte sich kein Einfluß des Glühens, während bei 105 die Strahlung durch das Glühen von 0,0557 auf 0,0383 zurückging. Das starke Okklusionsvermögen dieser Proben für Emanation hängt offenbar mit der stark tonigen Beschaffenheit zusammen.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, daß sämtliche Proben zahlreiche Foraminiferenschalen aufwiesen.

Daß die Radioaktivität die der älteren Sedimentgesteine, vom Eozoon aus Passau abgesehen, weit übertrifft, stimmt mit den Beobachtungen von Joly überein.

Aus den Struttschen Zahlen ergibt sich nach Anbringung einer von Eve vorgeschlagenen Korrektur das Mittel für den Radiumgehalt der Eruptivgesteine zu $1,7 \times 10^{-12}$ für den der Sedimentgesteine zu $1,1 \times 10^{-12}$, das Verhältnis der beiden Größen also zu 1 : 1,5. Joly findet als Mittel aller untersuchten Eruptivgesteine, wozu er aber auch die Simplon- und Gotthardgneise rechnet, 6,2. Sehen wir auch von diesen letzteren ab, so bleibt das Mittel trotzdem nur 5,5, und zwar deshalb, weil wenig Granite und Syenite und viel Basalte und vulkanische Auswürflinge untersucht wurden. Das Mittel der Sedimentär-

gesteine gibt 4,3. Das Verhältnis ist nach ihm also auch in dem für die Eruptivgesteine günstigsten Falle nur 1 : 1,5, mit Ausschluß einiger extremen Fälle sogar nur 1 : 1,25. Dagegen verhält sich nach dem gleichen Autor[1]) der Thoriumgehalt der Sediment- zu dem der Eruptivgesteine wie 1 : 10. Mit Recht bemerkt Joly, daß verwitterte Felsarten, wie z. B. Wüstensand, sich nicht zur Vergleichung eignen, da aus ihnen das Uran ausgewaschen wäre. Aber auch, wenn ich solche aus der Betrachtung ausschließe und nur mit solchen Gesteinen rechne, die wie der Jurakalk, der schwarze Alpenkalk in kompakten Massen große Länderstrecken bedecken, so finde ich, daß die Aktivität der Eruptivgesteine im Mittel mindestens zehnmal größer ist als die der Sedimentgesteine. Dabei muß man noch berücksichtigen, daß die wenigen aktiven Sedimentärgesteine, wie das Eozoon, nur einen begrenzten Verbreitungsbezirk haben, auch das Rotliegende ist keine häufig vorkommende Formation. Man wird in dem nächsten Kapitel sehen, daß auch die Aktivität der weit verbreiteten kristallinischen Schiefer nur eine sehr geringe ist.

Den Gehalt an Thorium findet Joly bei Finsteraarhorngraniten 3,5 mal größer als bei den von mir ebenfalls untersuchten und schwach aktiv befundenen Schiefern von der Südseite des Gotthard.

Größer noch ist der Unterschied im Thoriumgehalt zwischen der aktivsten von ihm untersuchten Lava (Gehalt $3,6 \times 10^{-5}$ g im Gramm Gestein) und einigen Kalken, bei denen der Gehalt noch unter $0,2 \times 10^{-5}$ bleibt.

Auch andere Forscher, die nach der Methode der α-Strahlen arbeiteten, haben ebenso wie ich größere Unterschiede erhalten. Gallo[2]) fand z. B. die Aktivität der kristallinischen Kalke 0, die der Kalkschiefer 1,4, solche von Gipsen und Anhydriten 1,6, von Sericitschiefern 9,8 und selbst innerhalb der noch zu besprechenden Gruppe der Gneise Schwankungen von 1,6 — 43,2, d. h. es verhält sich der Minimal- zum Maximalwert wie 1 : 27.

X. Kristallinische Schiefer.

Die Radioaktivität der Gneise ist demnach durchweg eine sehr geringe. Eine Ausnahme macht nur der Gneis von Baveno. Die Gneise teilen diese geringe Aktivität mit den Gabbros, zu denen sie manche Geologen stellen wollen, während andere einen Zusammenhang

1) J. Joly, Phil. Mag. **20**, 125, 1910.
2) G. Gallo, Atti R. Accad. Linc. **17**, (2), 209, 1908.

Tabelle XV.

Gneis.

	α-Strahlung nicht geglüht	α-Strahlung geglüht	β-Strahlung $C/K = 1$
Gneis, Monte Leone, Simplon . .	0,0062	—	0,12
Cordieritgneis, Silberberg bei Bodenmais . . . Tiefe 20 m	0,0140	—	—
„ 20—40 m	0,0104	—	—
„ 85 m	0,0000	—	—
Granatgneis, Schenkenzell, Schwarzwald	—	0,0032	0,23
Gneis, Simla, Indien	—	0,0000	—
„ Baveno	—	0,0250	—
Topasgneis, Mariaschein, Erzgeb.	—	0,0140	—

zwischen den beiden Gesteinsarten bestreiten. Auf die bei den Cordieritgneisen sich aussprechende Abnahme der Aktivität mit der Tiefe möchte ich angesichts der Schwankungen, die auch bei Gesteinen aus derselben Schicht vorkommen, kein besonderes Gewicht legen.

Die Ansichten über die Entstehung der Gneise gehen bekanntlich sehr auseinander. Die geringe Aktivität stimmt schlecht zu der Erklärung von Joly[1]), wonach das Fließen der Gneise um Kalkablagerungen auf die innere durch Radium erzeugte Wärme zurückzuführen wäre. Dagegen vertragen sich meine Beobachtungen gut mit der Ansicht, wonach die Gneise nach ihrer Entstehung in verschiedene Klassen zerfallen, von denen die Orthogneise umgewandelte Granite sind. Zu den Orthogneisen rechnet Gallo den stark aktiven Gneis von Baveno. Auch er hebt hervor, daß die Parti piritose, die neben Schwefelkies noch verschiedene Erze führen, besonders aktiv sind.

Die wenigstens für die Paragneise charakteristischen Mineralien gehören, wie Granat, Cordierit, Staurolith, Turmalin zu denjenigen, welche nur bei niederer Temperatur stabil sind, sich also auch nur bei dieser gebildet haben können und, wie wir oben sahen, nicht aktiv sind. Die Orthogneise müssen natürlich die charakteristische Zusammensetzung jener Gesteine, wie Granit, Syenit, Diorit usw. aufweisen, aus denen sie sich gebildet haben.

Sind auch die in den genannten Gesteinen sich vorfindenden stark aktiven Mineralien bei der Umbildung in Gneis teilweise zerstört worden, so finden wir doch, wie die chemische Zusammensetzung der

1) Radioact. a. Geology, S. 143.

Orthogneise lehrt, ihre chemischen Bestandteile, und damit auch die radioaktiven Stoffe, in diesen Gneisen wieder.

Strutt erwähnt keine Gneise, dagegen hat Joly einige solche vom Simplon und Gotthard bestimmt, er findet ihren Thoriumgehalt zwischen 1,6 und $1{,}9 \times 10^{-5}$ g schwankend. Daß Gallo[1]), wie alle Forscher, die Gesteine nach der Methode der α-Strahlung untersuchten, viel größere Schwankungen erhielt, habe ich schon erwähnt.

Tabelle XVI.

Hornblendeschiefer[2]).

Nicht geglüht.

			α-Strahlung
Hornblendeschiefer,	Airolo,	S. 167	0,0000
"	"	S. 186	0,0087
"	"	S. 189	0,0070
"	"	S. 199	0,0000
Zoisitamphibolit	"	S. 182	0,0000

Hezner zieht aus ihren chemischen und petrographischen Untersuchungen dieser Gesteine den Schluß, daß sie sämtlich sedimentären Ursprunges sind. Kontaktmetamorphose hält sie wegen des Fehlens der hierfür typischen Mineralien und wegen der Art der Lagerung und Schieferung für ausgeschlossen, dagegen hält sie es für wahrscheinlich, daß pneumatolytische Einflüsse bei der Umwandlung tätig waren. Die geringe oder gar nicht nachweisbare Aktivität dieser Schiefer spricht auf jeden Fall für die Richtigkeit der Ansicht Hezners vom sedimentären Ursprung dieser Schiefer.

Das Vorkommen von Zirkon, der nach Angaben von Weinschenck in solchen Gesteinen nicht selten ist, wird von ihr nirgends erwähnt, dagegen deutet die Anwesenheit von Titansäure in Mengen bis zu 2 Proz. auf das Vorhandensein von Rutil hin, das allerdings auch nicht besonders erwähnt wird.

Es darf bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt bleiben, daß nach Mügge[3]) die pleochroitischen Höfe um Zirkon in jüngerem Gestein fehlen. Es ist sehr leicht möglich, daß auch die oben als stark aktiv bezeichneten akzessorischen Mineralien manchmal des Gehaltes an

1) G. Gallo, l. c.

2) Die angegebenen Seitenzahlen beziehen sich auf die oben zitierte Arbeit von Hezner.

3) O. Mügge, Centralbl. f. Miner., Geol. u. Paläont. 1909, S. 4.



radioaktiven Substanzen entbehren. Von Gesteinen, die wie der Orthit seltene Erden in größeren Mengen enthalten, wird man dieses allerdings nicht annehmen wollen.

XI. Schluß.

Nachdem einmal die weite Verbreitung der radioaktiven Substanzen in den Gesteinen nachgewiesen war, hat man sich vielfach der Ansicht zugeneigt, daß die Radioaktivität nach der Tiefe hin zunehmen werde. Diese Meinung wurde erschüttert, als sich zeigte, daß Laven zum größten Teil einen sehr geringen Radiumgehalt aufweisen. Weder die erste noch die entgegengesetzte Ansicht scheint mir durch die Ergebnisse meiner Untersuchungen hinreichend sicher gestellt. Daß Laven im allgemeinen wenig radioaktive Substanzen enthalten, beweist nicht, daß solche in dem Magmaherd, aus dem sie stammen, nicht enthalten sind, sondern nur, daß diejenigen Mineralien, welche Radium und Thorium enthalten, unter den Verhältnissen, unter denen die betreffende Lava zum Ausbruch kam, nicht in die flüssige Lava eintreten konnten, sondern in der Tiefe zurückgeblieben sind. Lacroix hat in neuerer Zeit darauf hingewiesen, daß am Mont Pelée auf Martinique rasch hintereinander Gesteine von sehr verschiedener Zusammensetzung zur Eruption kamen, und ich glaube mich, obschon mir solche Laven leider nicht zur Verfügung standen, zu dem Schluß berechtigt, daß sie auch, obgleich sicher aus demselben Herde stammend, von sehr verschiedener Radioaktivität waren. Man kann damit die Erscheinung in Parallele setzen, daß die Aktivität, und zwar nicht bloß der Emanationsgehalt von benachbarten juvenilen Quellen, außerordentlich starke Unterschiede aufweist. So fand Schlundt[1]) den Radiumgehalt von Tuffablagerungen der heißen Quellen von Arkansas schwankend im Verhältnis von 1 : 1900. Eine chemische Untersuchung, speziell der in Batavia gesammelten, grauen stark aktiven Asche vom Krakatau würde von hohem Interesse sein; leider konnte ich selbst eine solche nicht vornehmen, da ich das mir zur Untersuchung auf Aktivität überlassene Material unversehrt zurückgeben mußte.

Man hat auch aus dem Umstand, daß einige ältere Laven sich aktiver als jüngere erwiesen, den Schluß ziehen wollen, daß die verwitterte Lava stets aktiver ist als frische. Ich habe schon bei verschiedenen Gelegenheiten darauf aufmerksam gemacht, daß der Satz, verwitterte Gesteine seien aktiver als frische, im allgemeinen nicht

1) H. Schlundt, Chem. News **98**, 199, 1908.

gültig ist. Eine solche relative Anreicherung an aktiven Bestandteilen, wie sie notwendig ist, um den von einigen Forschern beobachteten Unterschied in der Aktivität zwischen der alten und jüngeren Lava zu erklären, erscheint auch als Folgerung der Verwitterung sehr unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist nach meiner Ansicht die Annahme, daß die untersuchte jüngere Lava schon bei ihrem Austreten aus irgendeinem Grunde geringere Mengen aktiver Substanzen enthielt. Diffusionsvorgänge können im Innern des vulkanischen Magmaherdes zu weitgehender Spaltung führen. Die radioaktiven Bestandteile, die ja stets in gewissen Mineralien konzentriert sind, finden sich an einzelnen Stellen des Magmaherdes zusammen, ob sie austreten oder nicht, hängt ganz von den Druck-, Temperatur- und anderen Verhältnissen innerhalb des Magmaherdes ab. Die Frage, warum ist das eine oder andere Gestein stark aktiv, ist identisch mit der Frage, warum ist dieses oder jenes Gestein reicher an Zirkon, Rutil, Titanit, Erzen usw.? Diese Frage wird wohl nur gelöst werden können durch Untersuchungen über die Ursache der Mineralbildung, wie sie von Fouqué, Dölter u. a. vorgenommen wurden. So zeigen ja nach Brögger die Eruptivgesteine des Beckens von Christiania eine gesetzmäßige Reihenfolge in der chemischen Zusammensetzung. Den ältesten Bildungen an SiO_2- und alkaliarmen Diabasen folgen immer natronreichere Gesteine, bis zu den Nephelinsyeniten mit 11,5 Proz. Na_2O. Die darauf folgenden Gesteine zeigen mit steigendem Si_2O eine allmähliche Zunahme von K_2O auf Kosten von Na_2O. Am Ende der Reihe stehen Granite mit 2,5 Proz. Na_2O, 7 Proz. K_2O und 75 Proz. SiO_2. Den Schluß bilden wieder Diabase, welche den ersten ähnlich sind. Ähnliche Verhältnisse mögen sich auch innerhalb eines magnetischen Lavaherdes ausbilden.

Mit vollem Recht betont auch v. d. Borne[1]), daß der Emanationsgehalt der Bodenluft und der radioaktivsten Quellen sich vollständig aus der Annahme erklären läßt, daß eine lebhafte Wechselbeziehung zwischen den betreffenden Quellen resp. Gasen und Schichten aktiver Gesteinsmassen besteht, und daß die Annahme eines besonders hohen Radiumgehaltes des Erdinnern vollständig unnötig ist.

Nach den Untersuchungen von Koenigsberger[2]) über den Temperaturgradienten der Erde muß der Radiumgehalt nach dem Innern unseres Planeten zu abnehmen. Für eine solche Abnahme spricht auch der Umstand, daß die eisenreichsten Meteore, die nach den Annahmen

1) Untersuchungen usw. S. 31.
2) J. Koenigsberger, Phys. Zt. 7, 297, 1906.

Wiecherts aus dem Innern von Himmelskörpern stammen, ebenso wenig radioaktive Stoffe enthalten wie unsere eisenreichen Basalte.

Resultate.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Eruptivgesteine lassen sich nach ihrer Aktivität in drei Gruppen teilen.

a) Granite, Porphyre, Syenite, Pegmatite. Diese sind in der Regel stark aktiv.

b) Die Plagioklasgesteine, Diabase, Andesite, Gabbros. Diese sind ebenso wie die den letzteren vielleicht verwandten kristallinischen Schiefer fast inaktiv.

c) Alle anderen Eruptivgesteine, die von mittlerer Aktivität sind.

2. Die Aktivität der Gesteine der ersten Gruppe schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen, bei den von mir untersuchten Proben nämlich im Verhältnis von 1 : 280. Dieses rührt daher, daß in der Hauptsache nur die akzessorischen Mineralien, deren Menge starken Schwankungen unterworfen ist, radioaktive Substanzen enthalten.

3. Von Sedimentgesteinen sind ganz inaktiv die reinen Quarzsande. Die Aktivität der anderen Gesteine schwankt, bleibt aber im Mittel nur $^1/_{10}$ der durchschnittlichen Aktivität der ersten Gruppe. Stärker aktiv ist der Tiefseeschlamm. Steinsalz, Gips, Anhydrit und reine Kalke sind in der Regel fast inaktiv.

4. Die durch Messungen der α-Strahlung erhaltenen Aktivitätswerte der Gesteine schwanken in viel weiteren Grenzen als man nach den Emanationsmengen von Strutt, Joly u. a. annehmen konnte.

5. Eine Reihe von Gesteinen sendet eine kräftige β-Strahlung aus. Die Durchdringungsfähigkeit derselben wechselt mit dem Gestein. Bei einigen sehr kalireichen Gesteinen kann dieselbe von dem Kaliumgehalt herrühren. In den meisten Fällen aber ist sie viel stärker als dem Kaliumgehalt entspricht, manchmal auch viel härter als die Kaliumstrahlung. Da kurzlebige Zerfallsprodukte von Emanation in einem frisch ausgeglühten Gestein in beträchtlicher Menge nicht vorhanden sein können, so ist als Ursache der härteren Strahlung wohl Mesothorium 2 anzusehen. Natürlich ist auch nicht ausgeschlossen, daß einige Stoffe, welche eine durchdringende Strahlung aussenden, wie z. B. Ebler (l. c.) annimmt, der Aufmerksamkeit der Forscher bis jetzt entgangen sind.

Freiburg (Schweiz), Oktober 1910).

(Eingegangen am 1. November 1910.)

Berichte.

Die theoretischen und experimentellen Ergebnisse der Forschung über die geschichtete Glimmentladung.

Von **R. Seeliger.**

Einleitung und Literatur-Übersicht.

Im folgenden habe ich versucht, eine Besprechung experimenteller und theoretischer Arbeiten zu geben, welche sich mit der geschichteten Glimmentladung beschäftigen. Bei den seit 1900 erschienenen Arbeiten — welche sich auch in der Literatur-Übersicht zusammengestellt finden — hoffe ich die erstrebte möglichste Vollständigkeit erreicht zu haben; die vor 1900 erschienene Literatur wurde, da sie sich teils in den bekannten Lehrbüchern von Stark und Thomson schon besprochen findet, stets nur so weit behandelt, als es im Zusammenhange notwendig war, und in vielen Fällen nicht durch Anführung der einzelnen Arbeiten oder Autoren, sondern lediglich in einer kurzen Wiedergabe der Resultate. Bei der Besprechung der experimentellen Arbeiten, namentlich im ersten Abschnitt, konnte es sich dem Stande der Forschung entsprechend hauptsächlich nur um eine möglichst vollständige und geordnete Sammlung von Beobachtungsergebnissen handeln; eine kritische Würdigung der zum Teil sich widersprechenden Resultate war nur in manchen Fällen möglich; ausführlicher konnte dies bei Besprechung der theoretischen Arbeiten geschehen.

(1899), 1900, 1901.

1. Borgmann, Die Leuchterscheinungen eines Gases in der Umgebung eines metallischen Fadens, der mit dem einen Pol eines Induktors verbunden ist. C. R. **130**, 1900; **131**, 1900.
2. Ebert, Gasentladungen bei hochgespannten und hochfrequenten Wechselströmen. Wied. Ann. **69**, 1899.
3. Gill, Zur Theorie der geschichteten Entladung in Geißlerröhren. Dubl. Proc. **9**, 1901.
4. de Heen, Über gewisse Tatsachen, die bei den Schichten in Vakuumröhren eine Rolle spielen. Bull. Belg. **11**, 1900.
5. Heuse, Glimmentladung im Helium. Verh. d. D. Phys. Ges. **2**, 1900; Ann. d. Phys. **5**, 1901.
6. Jeans, Die geschichtete elektrische Entladung. Phil. Mag. **49**, 1900; **1**, 1901.
7. Pellat, Beitrag zum Studium der geschichteten Entladung. C. R. **130**, 1900.

8. Pellat, Beitrag zum Studium der Geißlerröhren im Magnetfeld. C. R. **133**, 1901.
9. Riecke, Über Schichtung in einem Strome elektrischer Teilchen. Ann. d. Phys. **4**, 1901; Phys. Zeitschr. **2**, 1901.
10. Riecke, Über die Verteilung von freier Elektrizität auf der Oberfläche einer Crookesschen Röhre. Wied. Ann. **69**, 1899; Ann. d. Phys. **1**, 1900; Gött. Nachr. 1899.
11. G. C. Schmidt, Einfluß der Temperatur auf das Potentialgefälle in verdünnten Gasen. Phys. Zeitschr. **1**, 1900; Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 1899.
huster, Entladung von Elektrizität durch Quecksilberdampf. Repr. Bris. Assoc. Glasgow 1901.
13. Stark, Über die elektrische Wirkung einer partiellen Erhitzung eines durchströmten Gases. Ann. d. Phys. **3**, 1900; Verh. d. D. Phys. Ges. **2**, 1900.
14. Stark, Über die Untersuchung der Leitfähigkeit in Gasen mittelst Querströme. Phys. Zeitschr. **1**, 1900; Ann. d. Phys. **3**, 1900.
15. Stark, Beiträge zur Theorie der elektrischen Strömung in Gasen. Ann. d. Phys. **5**, 1901.
16. Stark, Theoretische Bemerkungen über den elektrischen Ausgleich in Gasen. Phys. Zeitschr. **1**, 1900.
17. Stark, Bemerkungen zu Thomsons Theorie usw. Phys. Zeitschr. **2**, 1901.
18. Stark, Weitere Beiträge zur Theorie der elektrischen Leitung der Gase. Phys. Zeitschr. **2**, 1900.
19. Stark, Ionenschuß, innere Ladungen usw. Phys. Zeitschr. **2**, 1900.
20. Stark, Über die Schichtung in durchströmten Gasen. Phys. Zeitschr. **2**, 1901.
21. Thomson, Über die Theorie der Elektrizitätsleitung durch Gase. Phil. Mag. **47**, 1899.
22. Thomson, Entstehung der Ionen bei der Entladung durch Gase. Phil. Mag. **50**, 1900,
23. Thomson, Über Entladungsstrahlen; zusammen mit einer Theorie des negativen Glimmlichts usw. Phil. Mag. **1**, 1901.
24. Villari, Elektrische Ladungen und Figuren auf der Oberfläche von Crookesschen und Geißlerschen Röhren. Phys. Zeitschr. **1**, 1900.
25. Walker, Über die Verteilung eines Gases in einem elektrischen Feld. Phil. Mag. **49**, 1900.
26. Willows, Über die Schichtlänge der positiven Säule. Proc. Camb. Soc. **10**, 1900.
27. Willows, Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Entladung durch ein Gas. Phil. Mag. **1**, 1901.
28. Wilson, Die Variation von Feldkraft und Leitfähigkeit längs der Entladung. Phil. Mag. **49**, 1900.

1902, 1903.

29. Borgmann, Über das Leuchten verdünnter Gase rings um einen Draht. Phys. Zeitschr. **3**, 1902; **4**, 1903.

30. **Crookes**, Schichtung in Wasserstoff. Proc. Roy. Soc. **69**, 1902.
31. **Johnson**, Eine Notiz über die geschichteten Entladungen in verdünnten Gasen. Phys. Zeitschr. **4**, 1903.
32. **Lehmann**, Gasentladung in weiten Gefäßen. Ann. d. Phys. **7**, 1902.
33. **Lessing**, Über Wechselstromentladungen. Diss. Erlangen 1904.
34. **Stuchtey**, Über geschichtete Entladung in Wasserstoff bei Atmosphärendruck. Phys. Zeitschr. **4**, 1903.
35. **Wilson**, Über den Hall-Effekt in Gasen bei niederen Drucken. Proc. Camb. Soc. **11**, 1902.

1904, 1905.

36. **Amaduzzi**, Über die elektrische Entladung durch verdünnte Gase. Nuov. Cim. **10**, 1905.
37. **Bode**, Über Messungen des Kathodengefälles usw. in Sauerstoff und den Halogenen Cl, Br., J. Phys. Zeitschr. **6**, 1905.
38. **Gehrcke**, Über den Einfluß der Gefäßwände auf die geschichtete Entladung in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **15**, 1904.
39. **Lessing**, Über Wechselstromentladungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 1904.
40. **Matthies**, Über Glimmentladungen in den Dämpfen der Quecksilberhaloidverbindungen. Ann. d. Phys. **17**, **18**, 1905.
41. **Pellat**, Über die Rolle der Elektronen bei der Bildung der positiven Säule. C. R. **138**, 1904; Boltzmanns Festschr. 1904.
42. **Pellat**, Erklärung der verschiedenen Färbungen in einem Entladungsrohr. C. R. **138**, 1904.
43. **Przibram**, Über das Leuchten verdünnter Gase im Teslafeld. Wien. Ber. **113**, 1904.
43a. **Reiger**, Über die Vorgänge in Entladungsröhren. Sitzungsber. Erlangen **37**, 1905.
44. **Riecke**, Untersuchungen über die Entladungserscheinungen in Geißlerröhren. Gött. Nachr. 1904.

1906, 1907.

45. **Geiger**, Strahlungs- und Temperaturmessungen bei starken Strömen. Diss. Erlangen 1906. Ann. d. Phys. **22**, 1907.
46. **Lilienfeld**, Eine Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und der Temperatur des positiven Glimmlichts. Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 1906.
47. **Magri**, Über Schichtung in der elektrischen Entladung. Linc. Rend. **16**, 1907.
48. **Pentscheff**, Über den Spannungsabfall in der positiven Schicht in Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **7**, 1906.
49. **Reiger**, Über die Verwendung des Telephons zur Beurteilung des Rhythmus in Entladungsrohren. Phys. Zeitschr. **7**, 1906.
50. **Soddy** und **Mackenzie**, Elektrische Entladung in einatomigen Gasen. Proc. Roy. Soc. **80**, 1907.
51. **Villard**, Der Mechanismus der positiven Säule. C. R. **142**, 1906; **144**, 1907.

1908, 1909, 1910.

52. Bispham, Über Glimmentladung von einer Spitze zu einer Platte. Proc. Roy. Soc. **81**, 1908.
53. Fischer, Ein Beitrag zur geschichteten Entladung. Diss. Göttingen 1909.
54. Holm, Experimentelle Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmlichtsäule. Gött. Nachr. **6**, 1908; Phys. Zeitschr. **9**, 1908.
55. Thomson, Die Verteilung der elektrischen Kraft längs der geschichteten Entladung. Phil. Mag. **18**, 1909.
56. Villard, Mechanismus der positiven Säule (Zusammenfassung aller Arbeiten). Journ. phys. **7**, 1908.
57. Wehner, Über Schichtlänge und Schichtpotential in der positiven Glimmentladung. Ann. d. Phys. **33**, 1910.
58. Wehner, Über eine eigenartige Leuchterscheinung in Geißlerröhren. Ann. d. Phys. **33**, 1910.
59. Wehner, Über den Einfluß des Erdfeldes auf die Entladung. Ann. d. Phys. **33**, 1910.

Nachtrag.

Zusammenfassende Darstellungen finden sich in den bekannten Lehrbüchern über Elektrizitätsleitung in Gasen von Stark und Thomson, auf die verschiedentlich verwiesen werden wird. Von Thomson kommt dabei die zweite englische Auflage in Betracht.

A) Experimenteller Teil.

Inhalt: I. Bedingungen für das Zustandekommen der Schichten. (1. Art der Entladung, Einfluß der Röhre; 2. Einfluß des Gases; 3. Temperatur, Magnetfeld; 4. Druck und Stromstärke.) — II. Verteilung von Feldkraft, Leitfähigkeit, Geschwindigkeit der Ionen und Temperatur. (1. Verteilung der Feldkraft; 2. Leitfähigkeit, Geschwindigkeit der Ionen; 3. Temperatur.) — III. Die Schichtlänge und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren. (1. Stromstärke; 2. Druck; 3. Weite und Form des Rohres; 4. Temperatur, Magnetfeld, Hysteresis.) — IV. Mechanismus der Entladung, Strahlung, Charakteristik.

I. Bedingungen für das Zustandekommen der Schichten.

Über die Bedingungen, unter denen die positive Säule geschichtet ist, liegen zwar in den einzelnen Abhandlungen zerstreut zahlreiche Bemerkungen vor, doch sind die hierauf bezüglichen Fragen meist nur nebensächlich und nach der qualitativen Seite hin behandelt, so daß sich die näheren Umstände, bei denen Schichtung auftritt, in reproduzierbarer Weise kaum angeben lassen. Neben zahlenmäßig faßbaren

Versuchsbedingungen, wie Druck, Stromstärke, oder Weite und Länge des Rohres, spielen noch andere Umstände, wie die Form der Elektroden, die Art der Entladung, die Reinheit des Gases usw. eine große Rolle. Bei der Mannigfaltigkeit und Kompliziertheit aller dieser in Betracht kommenden Faktoren kann es daher nicht wundernehmen, daß wir noch nicht im Besitze allgemeingültiger Kriterien für das Auftreten der geschichteten Entladung sind. Allerdings finden sich auch in dieser Richtung bereits einige bemerkenswerte quantitative Angaben, doch beziehen sich diese stets auf die jeweils vorliegenden Entladungsrohre und können allgemeinere Gültigkeit wohl kaum beanspruchen.

1. Art der Entladung, Einfluß der Röhre. Was zunächst die Art der Entladung anlangt, so ist zu bemerken, daß man mit allen Stromquellen, welche hochgespannte Ströme von geeigneter Intensität liefern, Schichtungen erhalten kann. Genauere Angaben in dieser Richtung finden sich bei Willows [26]. Bei Verwendung eines Induktoriums hatte eine Veränderung des Widerstandes der primären oder der sekundären Spule keinen Einfluß. Von den verschiedenen Unterbrechern bewährte sich am besten ein Stimmgabelunterbrecher von etwa 60 Unterbrechungen pro Sekunde. Die Einschaltung einer Funkenstrecke in den Sekundärkreis war besonders bei Verwendung starker Ströme von Nutzen, oft entstanden die Schichten sogar erst, wenn eine solche benutzt wurde. Eine Leidener Flasche, parallel zum Sekundärkreis geschaltet, machte die Erscheinung zwar glänzender, beeinträchtigte jedoch ihre Stetigkeit. Besonders stetige Schichten ergibt unter allen Umständen eine starke Hochspannungsbatterie; speziell für die Beobachtung der doppelten Schichten in Wasserstoff ist jedoch ein regelmäßig arbeitendes Induktorium besser geeignet als diese. Ebert [2] erhielt schöne Schichtung mit einem Hochfrequenz-Wechselstromtransformator von etwa 1000 Perioden pro Sekunde. Es gehören hierher ferner die Beobachtungen von Przibram [43], der in elektrodenlosen Röhren im Teslafeld sehr große Schichten erhalten konnte.

Die Form und Anordnung der Elektroden scheint ebenfalls von Bedeutung zu sein. Willows [26] erhielt bei drahtförmigen Elektroden unter genau denselben Umständen mehr Schichten als bei scheibenförmigen. Ich glaube, daß ferner besonders einige Fälle, wie die im folgenden beschriebenen, von Interesse sein dürften, weil bei ihnen die Entladungsform wesentlich von den üblichen abweicht. So bietet dafür, daß selbst bei sehr komplizierten Entladungsformen Schichten in dem Teil sich zeigen, welcher der positiven Säule entspricht, eine Beobachtung von Lehmann [32] ein schönes Beispiel. In einem

großen Gefäß waren die Elektroden in Form zweier konzentrischer Drahtkörbe angebracht; war der innere Korb Anode, der äußere Kathode, so dehnte sich um diesen zunächst das negative Glimmlicht aus, aus dessen innerem Rande in den hohlraumförmigen Kathodendunkelraum die zungenförmige positive Säule hervorschoß und schöne Schichten zeigte (vgl. Fig. 8 bei Lehmann). Nicht ohne Bedeutung erscheinen mir ferner einige Versuche, die derselbe Autor über die Wirkung von Diaphragmen und Verengungen anstellte. Ein Entladungsrohr bestand aus vier zylindrischen Teilen, die je durch ein Drahtnetz getrennt waren. Waren diese Netze (Siebe) voneinander isoliert, so bildete sich in jedem Teil für sich eine positive Säule; bemerkenswert ist nun, daß die Siebe nicht einfach die Rolle von Sekundärkathoden spielten, da in jeder dieser Partialentladungen der Kathodendunkelraum fehlte. Wurden zwei große Gefäße durch eine enge Röhre miteinander verbunden, deren in die großen Gefäße hineinragende Enden kapillare Weite hatten, so entstanden an der Anode in dem einen der großen Gefäße Schichten der positiven Säule, in der engen Verbindungsröhre ebenfalls solche, nur von geringerem Abstand; die Verengungen spielten also ganz die Rolle von metallischen Sekundärelektroden (wie dies ja schon Goldstein feststellte). Wichtig für uns ist, daß also jedenfalls die Begrenzung der Entladung durch Metalloberflächen nicht notwendig ist. Es sei hier endlich nur ganz kurz hingewiesen auf eine Reihe merkwürdiger Versuche von Borgmann [1, 29], bei denen schichtähnliche Gebilde um einen Draht herum auftraten. In elektrodenlosen Röhren in einem Teslaschen hochfrequenten Wechselfelde erhielt Przibram [43], wie schon bemerkt, eine geschichtete Lichterscheinung, die auch sonst der gewöhnlich auftretenden Schichtung ganz analog war. Der Abstand der Schichten war sehr groß (etwa 5 cm), der Druck relativ hoch (10 bis 33 mm); in verschiedenen Gasen waren die Schichten bei sonst gleichen Versuchsbedingungen verschieden lang, in Wasserstoff länger als in Luft und in Kohlensäure. Die Schwingungszahl des Teslasystems hatte keinen merklichen Einfluß, dagegen bewirkte eine Veränderung seiner Kapazität und damit der Spannung eine Verschiebung der ganzen Erscheinung nach dem einen Ende hin, wobei am andern Ende neue Schichten auftraten. Diese einseitige Verschiebung hat wahrscheinlich ihren Grund in einer durch die benutzte Versuchsanordnung gegebenen Unsymmetrie des Feldes. Die Erscheinung wurde übrigens schon früher von Ebert und Wiedemann bemerkt, ebenso wie von Amaduzzi [36] unter etwas anderen Versuchsbedingungen.

Ebensowenig wie metallische Elektroden sind auch die Glaswände der Entladungsröhre unbedingt zur Ausbildung der Schichten nötig, obwohl man ihnen, etwa durch auf ihnen lagernde elektrostatische Ladungen eine solche Rolle zuschreiben könnte; es scheinen mir dafür vor allem die bereits zitierten Versuche von Lehmann in weiten Glasgefäßen (65 cm lang, 32 cm weit) zu sprechen. Daß natürlich die Gefäßwände namentlich in engeren Rohren eine nicht unbeträchtliche Rolle spielen, werden wir später sehen.

2. Einfluß des Gases. Daß die Art des Gases, mit dem die Röhre gefüllt ist, besonders der Grad seiner Reinheit, von großem Einfluß ist, zeigt z. B. eine Bemerkung von Willows [26], der eine wesentliche Veränderung im Aussehen der geschichteten Entladung konstatierte, wenn er an Stelle schon längerer Zeit gebrauchter Elektroden neue einsetzte. Er schiebt diese Wirkung wie ich glaube mit Recht auf das Freiwerden geringer Mengen okkludierter Gase. Die Frage, ob in ganz reinen Gasen die positive Säule geschichtet sein kann, darf wohl noch nicht als erledigt betrachtet werden, da ja bekanntlich die Herstellung physikalisch reiner Gase außerordentlich großen Schwierigkeiten begegnet. Crookes [30] behauptet zwar auf Grund langjähriger Arbeiten, auch in absolut reinem Wasserstoff Schichtung erhalten zu haben, doch stehen dem z. B. Angaben von Pentscheff [48] gegenüber, der mitteilt, daß das Gebiet von Druck und Strom, in dem Schichten auftreten, stetig desto kleiner wird, je sorgfältiger man den Wasserstoff reinigt, und daß schon eine Spur eines anderen Gases die Schichtenbildung außerordentlich begünstigt. Ebenso muß die Frage, ob in reinem Quecksilberdampf die Erscheinung auftritt, noch offengelassen werden (vgl. Schuster [12]). Eine Klärung dieses Punktes wäre jedenfalls auch für die theoretischen Anschauungen von großer Bedeutung, da ja für die Schichtenbildung gerade die komplizierteren Vorgänge, wie sie in einem Gemisch verschiedener Ionenarten, nicht aber in einem absolut reinen ionisierten Gase mit möglichst einfachen Molekülen auftreten, verantwortlich gemacht werden könnte.

Die schönsten Schichten erhält man in organischen Dämpfen, worauf besonders auch Pellat [7] und Willows [26] hinweisen. In den einatomigen Edelgasen haben Soddy und Mackenzie [50] Beobachtungen angestellt. Sie fanden, daß analog der chemischen Trägheit dieser Gase Schichten viel leichter zu erhalten sind als in den übrigen Gasen; so ist z. B. der Druckbereich, in dem Schichtung auftrat, etwa 5—10 mal größer als der für Wasserstoff oder Stickstoff. Zu einem ähnlichen Resultat kommt Heuse [5], daß nämlich die Erscheinung in

Helium schon bei höherem Druck auftritt als im Wasserstoff (und in diesem wieder bei höherem als in Stickstoff). Es mag hier auch, um das verschiedene Verhalten verschiedener Gase zu illustrieren, die folgende kleine Tabelle Platz finden, die Wehner (57) für die Druckbereiche angibt, innerhalb derer er in den drei von ihm untersuchten Gasen überhaupt Schichten erhalten konnte (Strombereich 5—60 Milliamp.),

CO_2: 0,347—0,146 mm. N_2: 0,435—0,012 mm. H_2: 2—0,02 mm.

In Sauerstoff ist nach Willows [26], falls kein Ozon gebildet wird, die Schichtung sehr lichtschwach und schwer zu erhalten; das gleiche findet Wehner [57], doch gelang es ihm, in einer relativ weiten Röhre ($r = 40$ mm) meßbare Schichten herzustellen. In absolut reinem Sauerstoff dagegen dürften jedoch überhaupt keine Schichten auftreten.

Von Einfluß ist natürlich auch, ob das benutzte Gas trocken oder feucht ist; Willows [26] fand z. B. in trockener Luft die Schichten länger und gewölbter als in feuchter. Endlich sind hier noch die Arbeiten von Matthies [40] und Bode [37] anzuführen, welche die Dämpfe der Quecksilberhaloidverbindungen und der Haloide mit Ausnahme von Fluor untersuchten. Die Erscheinung ist im wesentlichen dieselbe wie in anderen Gasen, doch scheint auch hier in möglichst reinen Dämpfen die Schichtung nur schwer erhaltbar zu sein.

Am besten von allen Gasen geeignet ist wohl Wasserstoff. In Gasgemischen übernimmt dieses Gas die Hauptrolle; so nimmt, wie dies z. B. Wehner [57] angibt, in Stickstoff mit einer sehr geringen Beimengung von Wasserstoff die Entladung bald das für diesen charakteristische Aussehen an, während umgekehrt eine bedeutend größere Zugabe von Stickstoff zu einer Wasserstoffüllung nur sehr geringe Störungen verursacht.

Von größerem Interesse sind die Doppelschichten, die in manchen Gasen beobachtet werden und die wohl zu unterscheiden sind von den doppelten und mehrfachen Schichtsystemen in Gemischen zweier oder mehrerer Gase. Besonders in Wasserstoff wurden diese Doppelschichten mehrfach studiert, so von Willows und Pentscheff, abgesehen von zahlreichen älteren Beobachtungen (de la Rue, Müller usw). Willows gibt die folgende Beschreibung dieser Erscheinung in Wasserstoff, die er außerdem nur noch in feuchter Luft unter ganz bestimmten Bedingungen erhielt: „Gegen die Kathode hin liegt eine deutliche Schicht, deren Farbe im allgemeinen blau ist, dicht daneben auf seiten der Anode liegt eine zweite etwas mehr gekrümmte von rötlicher Farbe;

die beiden zusammen bilden eine Doppelschicht. Die Entfernung der beiden Komponenten wächst etwas mit abnehmendem Druck und ist größer in weiten Röhren als in engen. Bei geeignet gewählten Stromstärken sind die beiden Komponenten gleich hell und von nahezu derselben Farbe".

Es wurde besonders untersucht, ob sie Verunreinigungen zuzuschreiben sind oder auch in möglichst gereinigtem Gase auftreten. In Wasserstoff scheinen sie eine stets auftretende Erscheinung zu sein; absichtlich zugefügte Verunreinigungen hatten keinen Einfluß. In spektroskopischer Hinsicht sind die beiden Komponenten nicht voneinander verschieden, sie zeigen beide im gleichen Intensitätsverhältnis drei Wasserstofflinien, und die grüne Quecksilberlinie. Im Gegensatz hierzu findet Holm [54], daß die Doppelschichten von Verunreinigungen herrühren; sie treten bei mittleren Verdünnungen von etwa 0,6 mm auf und entstehen in reineren Gasen erst bei stärkeren Stromstärken als in weniger reinen. Zu ähnlichen Resultaten kommt Pentscheff [48], der findet, daß die Erscheinung schon bei einer Spur von Verunreinigungen auftritt, und zwar in engen Röhren leichter als in weiten. Zu erwähnen ist noch, daß eine ähnliche Doppelschichtbildung Bode [37] in den Haloiden fand; es stand dort stets eine kleinere Schicht neben einer größeren. So unbestimmt und sich widersprechend diese Angaben nun auch sein mögen, so scheint mir doch hier eine an sich bemerkenswerte Tatsache vorzuliegen; die Doppelschichten wurden meines Wissens nie in anderen Gasen als den genannten beobachtet und müßten, falls sie lediglich Verunreinigungen zuzuschreiben wären, doch wohl stets zu erhalten sein. Allerdings wäre gerade bei Wasserstoff an eine Trennung der Schichten dieses Gases von denen der Verunreinigung und dadurch bewirkte Doppelschichtbildung zu denken, wenn man die exzeptionelle Stellung dieses Gases hinsichtlich der molekularen Größen (freie Weglänge, Beweglichkeit im elektrischen Feld usw.) berücksichtigt; andererseits dokumentieren sich die Doppelschichten als von den in Gasgemischen auftretenden Schichtpaaren verschiedene Gebilde; es gehen, wie dies mehrere Beobachter (z. B. Wehner [57]) angeben, die einen nie stetig in die anderen über. Auch der Umstand, daß die Mittelwerte aus den Abständen der Doppelschichtkomponenten (eine Doppelschicht jedesmal als eine Schicht gerechnet) in ihrer gesetzmäßigen Beziehung zu Druck und Strom dieselbe Rolle spielen wie die Abstände zwischen entsprechenden Komponenten der Schichtpaare (diese also stets als zwei Schichten gerechnet), scheint für die obige Anschauung zu sprechen. Jedenfalls liegt hier eine Frage vor, die ein genaueres Studium sehr wohl verdiente.

Die verschiedenen Schichtsysteme, welche Fischer [53] und Geiger [45] unter nicht näher definierten Bedingungen erhielten, ebenso wie die merkwürdigen von Wehner [58] beschriebenen kegelförmigen schichtähnlichen Gebilde sind noch viel zu wenig bekannt um eine eingehendere Besprechung zu ermöglichen.

3. Temperatur, Magnetfeld. Daß es unter gewissen äußeren Bedingungen gelingt, eine Schichtung bei Drucken und Strömen zu erzwingen, bei denen unter gewöhnlichen Verhältnissen die positive Säule ungeschichtet ist, zeigen interessante Versuche von Schmidt [11]. In möglichst gereinigtem Stickstoff (Stromquelle 1000 Akkum.-Z.) füllte die rötliche positive Säule zunächst kontinuierlich fast das ganze Rohr aus und wurde von dem violetten Kathodenlicht durch einen dunklen Raum getrennt. Wurde nun die Röhre in einem Luftbad gleichmäßig erhitzt, so zog sich die Säule zurück, der dunkle Zwischenraum wurde größer und bei 130 Grad zerfiel die Säule in einzelne nicht besonders gut ausgebildete Schichten. Bei weiterer Erhitzung wurde die Schichtung undeutlicher und verschwand schließlich bei 300 Grad ganz, zugleich mit der positiven Säule; es setzte die dunkle Entladung ein. In engeren Röhren fand der Zerfall in Schichten erst bei höherer Temperatur statt als in weiten Röhren. Bemerkenswert ist nun, daß diese Erscheinung auftrat, sowohl wenn bei konstantem Druck, als wenn bei konstantem Volumen erhitzt wurde. In letzterem Falle konnte sich offenbar nur die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle und der Ionen ändern, und zwar um einen Betrag, der im Vergleich mit der Geschwindigkeit der die Entladung tragenden Ionen sehr klein ist. Es ist also schwer einzusehen, durch welche Umstände die Schichtung bewirkt wurde. In erster Linie wird man das Auftreten der Schichten auf Vorgänge zurückführen, welche mit der Ionisation durch Stoß zusammenhängen; auf diese kann nun aber, wie dies Stark gezeigt hat, eine so geringe Steigerung der Temperatur nicht von bemerkbarem Einfluß sein. Man könnte daran denken, daß verunreinigende Gase aus den Wänden des Entladungsrohres und aus den Elektroden ausgetreten seien; doch ist ein solches Freiwerden okkludierter Gase ziemlich unwahrscheinlich, da vor den eigentlichen Versuchen die Röhre stundenlang auf 300 Grad erhitzt und ausgepumpt wurde.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß ein äußeres Magnetfeld wie überhaupt auf die Entladung, so auch auf die Schichten von Einfluß ist. Die klassischen Versuche von Spottiswood und Moulton sowie von Goldstein wurden in neuerer Zeit von Pellat [8] wiederholt und folgendes Resultat erhalten: Die Schichten, welche für gewöhnlich senkrecht

auf der Rohrachse stehen, neigen sich in einem transversalen Feld gegen diese, jedoch nie mehr als 45 Grad, und zwar in dem Sinne, daß sie von links nach rechts aufsteigen für einen Beobachter, der in der Rohrachse liegt und den Südpol des Magnetfeldes anblickt. Während bei Verwendung schwacher Felder (bis 150 CGS.) die Schichten schärfer und stetiger werden, werden sie von einem starken Felde zum Verschwinden gebracht. Willows (27) findet, daß unter Einwirkung eines nicht zu schwachen transversalen Feldes die ungeschichtete positive Säule in Schichten zerfällt. In weiten Röhren wurde die Wirkung eines Magnetfeldes von Lehmann [32] studiert; wie es scheint, begünstigte auch hier ein schwaches transversales Magnetfeld die Bildung.

4. Druck und Stromstärke. Viel exaktere und befriedigendere Angaben lassen sich machen, wenn wir nun die Bedingungen von Druck und Stromstärke besprechen, unter denen Schichtung auftritt. Im allgemeinen läßt sich sagen (z. B. bei Willows, l. c.), daß der Druckbereich, in dem Schichten auftreten, ein sehr kleiner ist; in Luft z. B. entstehen und verschwinden sie wieder, wenn der Druck um nur 2 mm geändert wird; in Wasserstoff ist dieses Druckintervall etwa 10 mm und dürfte für die Doppelschichten noch bedeutend kleiner sein. Pellat [7] erhielt in trockener Luft nur in dem Intervall von 1—0,1 mm Schichten; in Helium treten sie nach Heuse [5] bei Drucken unter 6 mm auf. Daß auch bei hohen Drucken Schichten auftreten können, zeigen die Beobachtungen Stuchteys [34], der in reinem Wasserstoff bei Atmosphärendruck solche erhalten konnte, wenn die Entladung zwischen einem Kupferscheibchen und einer Kupferspitze überging. Der Strom wurde geliefert von einem Gleichstromtransformator von 2000 Volt Klemmspannung, der Abstand der Elektroden durfte 2 mm nicht überschreiten, da sonst die Schichten undeutlich wurden und schließlich ganz verschwanden. Hierher gehören wohl auch ähnliche von Bispham [52] angegebene Versuche. Bei ganz hohen Drucken (bis zu 7 Atm.) erhielt Magri [47] bei oszillierender Entladung Schichtung, die am deutlichsten war während der ersten Halbschwingung der Entladung; die Erscheinung glich ganz der in Vakuumröhren bekannten. Endlich sei hier noch an ältere Versuche von Töpler erinnert, die auch in Thomsons Lehrbuch beschrieben sind. Alle diese Beobachtungen glaubte ich anführen zu sollen, weil uns bei ihrer Erklärung die für den Fall niedriger Drucke angewandten Betrachtungen auf Grund der Ionenstoßtheorie im Stiche lassen.

Da die Schichten ebenso wie unter bestimmten Drucken auch

nur bei bestimmten Stromstärken auftreten, können reproduzierbare Bedingungen nur durch Kombination von Druck- und Strommessung angegeben werden. So folgt z. B. aus Beobachtungen, die Schwienhorst (Diss. Göttingen 1903) allerdings zu anderen Zwecken angestellt hat, daß bei Stromstärken kleiner als 4 Milliamp. die Schichtung vorhanden ist in dem Druckbereich von etwa 0,68—1,01 mm, bei Stromstärken größer als 4 Milliamp. von etwa 1,01—3,7 mm, und auch hier nur in den weitesten der benutzten Röhren, deren Durchmesser von 1,4—0,1 cm variierte. Genaue Angaben in bezug auf das

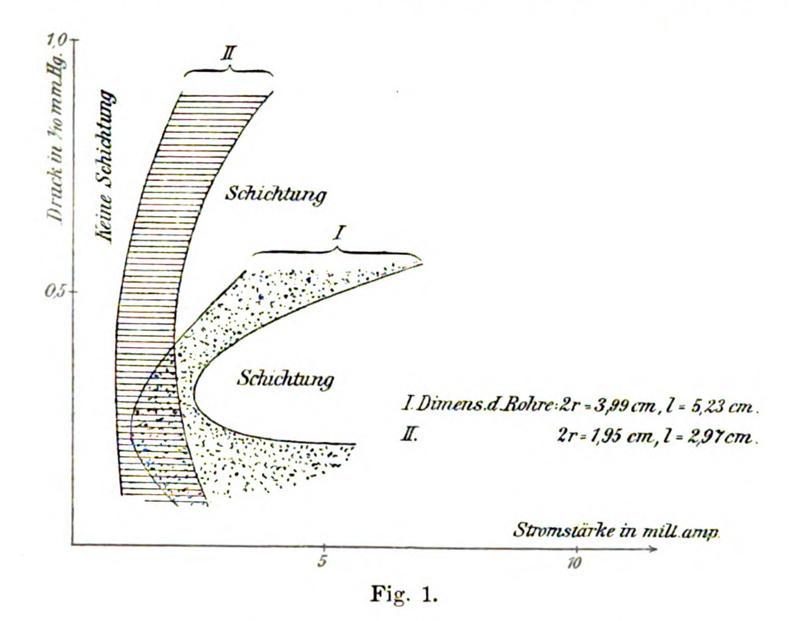


Fig. 1.

in Betracht kommende Strom-Druckintervall habe ich nur in einer Arbeit von Fischer [53] gefunden. Benutzt wurden 3 Röhren von 3,99, 2,97 und 1,95 cm Weite, als Gas diente Stickstoff. Es konnte für jedes Rohr ein Gebiet der (p-i-)Ebene abgegrenzt werden (s. Fig. 1), in dem nie, und ein solches, in dem stets Schichtung auftrat; dazwischen lag ein Streifen, in dem bald das eine, bald das andere der Fall war. Das Gebiet, in welchem Schichtung auftrat, verkleinerte sich mit zunehmender Rohrweite. Ferner macht Fischer noch eine andere Angabe, welche, falls sich ihre allgemeine Gültigkeit zeigen sollte, direkt als charakteristische Eigenschaft einer Entladung dafür gelten könnte, ob Schichtung möglich ist oder nicht. Nimmt man für eine bestimmte

Entladung (d. h. für eine bestimmte Röhre, ein bestimmtes Gas und einen bestimmten Druck) die Charakteristik auf, so zeigt sich, daß drei typische Formen auftreten können, die Fischer Charakteristiken mit positiver, negativer oder ohne Hysteresis nennt (s. Fig. 2); er

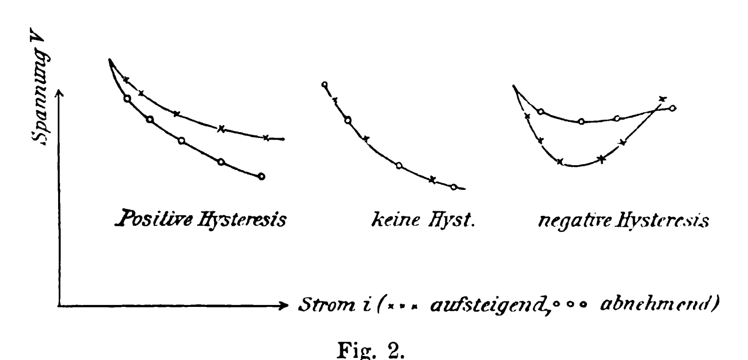


Fig. 2.

findet nun, daß nur bei negativer Charakteristik Schichten auftreten. Über den Einfluß der Hysteresisschleife auf quantitative Messungen an den Schichten wird weiter unten berichtet werden.

II. Verteilung von Feldkraft, Leitfähigkeit usw.

1. Verteilung der Feldkraft. Es handelt sich darum, die Stärke der Feldkraft (des Potentialgradienten) an einem Punkte der Entladung zu messen. Die gewöhnlich gebrauchte Methode, welche wir zum Unterschied von einer später zu besprechenden, einfach die „Sondenmethode" nennen wollen, beruht darauf, die Potentialdifferenz zwischen zwei (praktisch etwa 1 mm entfernten) benachbarten Punkten elektrometrisch zu bestimmen; das geschieht dadurch, daß man zwei Sonden, d. h. dünne Metalldrähte in die Entladungsbahn einführt und nun die Differenz der Potentiale bestimmt, zu denen sich diese Sonden aufladen [1]). Um die Messung des Gefälles an verschiedenen Stellen der Röhren, etwa längs der Achse oder längs eines Durchmessers ausführen zu können, sind die Sonden in bekannter Weise verschiebbar angebracht (Willows [27], Wilson [28], Thomson u. a.). Man kann natürlich auch umgekehrt die Sonden fest anbringen und die Entladung durch Verschiebung der Elektroden an ihnen vorbeibewegen. Bei dieser Sondenmethode macht man nun die Annahme, daß sich eine

1) An Stelle der Drahtsonden Quecksilberstrahlkollektoren einzuführen, wie dies gelegentlich Wilson getan hat, ist wohl wenig praktisch.

in die Entladung hineingebrachte Metalloberfläche auf das Potential ihrer Umgebung auflädt. Thomson (55) hat genauer untersucht, unter welchen Umständen dies stattfindet, und hat gezeigt, daß man diese Methode nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln anwenden darf. Nehmen wir z. B. an, die Sonde habe zunächst ein höheres (positives) Potential als ihre Umgebung, so wird sie offenbar das Potential dieser annehmen, wenn negative Ionen im Überschuß in sie hineinwandern; damit dies stattfinden kann, müssen 1. negative Ionen in genügender Zahl vorhanden sein, 2. müssen diese den Kraftlinien folgen. In ionenarmen Gegenden der Entladung (z. B. in den Dunkelräumen) oder an Stellen, wo die Ionen nicht mehr den Kraftlinien folgen (Ionenschuß!) wird also die Sondenmethode unter Umständen falsche Resultate liefern.

Neben dieser prinzipiellen Schwierigkeit stehen eine Reihe experimenteller. Unter diesen ist an erster Stelle die störende Deformation zu nennen, welche die Einführung der metallischen Sonden oder ihrer dielektrischen Hüllen bewirkt. Speziell diese Fehlerquelle wurde genau untersucht von Wehner [57], der merkwürdigerweise bei verschiedenem Sondenmaterial verschieden starke Deformationen des Feldes fand; in Wasserstoff erwies sich als Sondenmaterial am günstigsten Silber. Schließlich wurden als Sonden einfach quer durch das Rohr gespannte Drähte verwendet, um die sonst üblichen, die Sonde fast bis zur Spitze bedeckenden dielektrischen Hüllen zu vermeiden, die ihren Schatten oft durch mehrere Schichten hindurch warfen. Allerdings mißt man dann, da die Äquipotentialflächen nicht einfach auf der Rohrachse senkrecht stehende Ebenen sind, nur Mittelwerte des Potentials in je einem Querschnitt. Endlich sei darauf hingewiesen, daß in der genannten Arbeit sich noch manche gute Winke über die bei Sondenmessungen nötigen Vorsichtsmaßregeln finden.

Die angeführten der Sondenmethode anhaftenden Mängel scheint eine von Thomson [55] angegebene Methode zu vermeiden. Thomson schickt ein dünnes und gutbegrenztes Bündel von Kathodenstrahlen senkrecht zur Rohrachse durch die Entladung und kann durch die Lagenänderung des auf einem Fluoreszenzschirm entstehenden leuchtenden Fleckens qualitativ und quantitativ die (ablenkende) Feldstärke in dem betreffenden Querschnitt bestimmen; nach den Erfahrungen Thomsons scheint diese Methode einwandfrei zu sein.

Alle Messungen nach der Sondenmethode haben übereinstimmend ein periodisches Schwanken der Feldkraft längs der Entladung ergeben: und zwar ist diese am größten im leuchtenden Anfang jeder Schicht,

am kleinsten im dunklen Ende (von neueren Arbeiten sind die von Wilson [28] und Willows [27] zu erwähnen). Die absolute Größe der Maxima in den verschiedenen Schichten scheint gegen die Anode hin abzunehmen.

Besonders interessant ist die folgende Beobachtung von Thomson [55]. Bei relativ niedrigen Drucken (kleiner als 1 mm), dagegen nie bei höheren, wurden bei Verwendung einer Wehneltkathode, welche die Erscheinung wegen der großen erreichbaren Stromstärke besonders deutlich machte, die schon bekannten periodischen Schwankungen der Feldkraft gefunden, wobei jedoch an den Punkten, wo diese ihr Minimum erreicht, negative Werte derselben beobachtet wurden. Die Messung geschah nach der Sondenmethode und da diese aus den oben erwähnten Gründen nicht einwandfrei erschien, nach der Thomsonschen Kathodenstrahlmethode und ergab übereinstimmend dieselben Resultate. Von dem maximalen Wert im leuchtenden Anfang einer Schicht sinkt die Feldstärke langsam nach dem negativen Minimalwert im dunkeln Ende der Schicht; von dort findet ein sehr steiler Anstieg nach dem Maximalwert der folgenden Schicht statt. Als Beispiel diene folgende Tabelle (x = Koordinate in Richtung der Röhrenachse, gemessen von dem Kathodenende einer Schicht in Richtung Kathode-Anode; Schichtbreite 9 mm, davon etwa 7 mm leuchtend, 2 mm dunkler Zwischenraum).

x	E
— 0,5 mm	— 9
+ 0,5 mm	+ 67
+ 1,5 mm	+ 33
+ 3,5 mm	+ 30
+ 7,0 mm	+ 10
+ 9,0 mm	— 10

Endlich sei hier noch erwähnt, daß sich auch bei den S. 533 angeführten Versuchen von Przibram in elektrodenlosen Röhren aus Messungen nach der Sondenmethode ein ganz analoges periodisches Schwanken der Feldkraft ergab.

Während bisher nur von der Verteilung der Feldkraft längs der Rohrachse die Rede war und angenommen wurde, daß sie sich innerhalb eines Querschnitts nicht ändert, liegen auch einige Versuche vor, welche sich mit dem Verlauf der Feldkraft in einer zur Rohrachse senkrechten Ebene beschäftigen. Es ist wegen des Einflusses der Gefäßwände natürlich von vornherein zu erwarten, daß die Äquipotentialflächen nicht solche Ebenen sind; die gekrümmt scheibenförmige Form der

Schichten weist schon darauf hin. Nach Messungen, die Wehnelt zu anderen Zwecken anstellte, nähern sich diese Flächen allerdings um so mehr Ebenen, je näher man dem positiven Glimmlicht kommt. Doch ist sicher in der geschichteten Säule selbst die Feldkraft nicht konstant innerhalb eines Querschnitts. Außer einer kurzen Bemerkung bei Willows [26], der jedoch keinerlei nähere Angaben macht, habe ich keine diesbezüglichen Angaben gefunden.

Für das theoretische Verständnis der Schichtung ist es von Wichtigkeit, den Potentialfall in einer Schicht (d. h. die Potentialdifferenz zwischen zwei entsprechenden Zonen aufeinanderfolgender Schichten) in seiner Abhängigkeit von Druck, Stromstärke usw. zu kennen. Es stehen folgende vier Methoden der Messung zur Verfügung: Nach der ersten werden zwei Sonden an zwei Stellen der Rohrachse in die Entladungsbahn eingeführt; ihr Abstand ist groß zu wählen gegenüber der Länge der Schichten, so daß also eine hinreichend große Anzahl von diesen zwischen ihnen liegt. Die Potentialdifferenz der Sonden, dividiert durch die Anzahl der zwischenliegenden Schichten, gibt dann den mittleren Potentialfall in einer Schicht mit hinreichender Annäherung. Eine zweite Methode benutzt eine in die positive Säule tauchende Sonde, deren Potentialdifferenz gegen die Anode gemessen wird; eine Verschiebung der Sonde um die Länge einer Schicht gestattet, direkt den gesuchten Potentialfall zu finden. Durch die Einführung der Sonden in die Entladungsbahn werden, wie oben erwähnt, die Schichten nicht unerheblich deformiert, was besonders hier zu großen Fehlern führen kann. Diese Fehlerquelle wird in sehr eleganter Weise durch eine dritte von Stark [vergl. 54] angegebene Methode vermieden. Eine feste Sonde taucht in das negative Glimmlicht, die Kathode ist fest, die Anode beweglich. Bewegt man diese nun nach der Kathode hin, so bleibt die ganze Entladung ungeändert bis auf die positive Säule, welche mit ihren Schichten von der Anode aufgenommen wird. Mißt man die Potentiale v_1 und v_2 der Sonde gegen die Anode, wenn die positive Säule n_1 und wenn sie n_2 Schichten enthält, so ergibt sich der Potentialfall in einer Schicht zu $\frac{v_1 - v_2}{n_1 - n_2}$. Eine vierte Methode der Messung endlich, die von Wilson herrührt, soll weiter unten bei Behandlung der Arbeit von Holm besprochen werden.

Ältere Versuche von Stark, Skinner, Wilson u. a. ergaben für das Schichtpotential ungefähr den Wert von 30 Volt. Von neueren Versuchen sind die von Pentscheff [48] zu erwähnen, der nach der zuletztgenannten Einsondenmethode von Stark in möglichst reinem

Wasserstoff Werte zwischen 20 und 50 Volt fand; bei konstantem Strom nahm das Schichtpotential mit abnehmendem Druck ab, bei konstantem Druck mit wachsendem Strom etwas zu. In unreinem Wasserstoff (Hg!) nahm es mit zunehmender Stromstärke ab, doch blieb sein Wert stets zwischen 13 und 45 Volt. Sehr genau hat Holm [54] das Schichtpotential untersucht und zwar nach der Methode von Stark und nach der von Wilson. Bei dieser wird das Potentialgefälle in bekannter Weise durch zwei Schichten hindurch gemessen, so daß man zwei Maxima M von $E = \frac{dv}{dx}$ in den leuchtenden Köpfen der beiden Schichten und ein Minimum m in dem dazwischenliegenden Dunkelraum erhält. Durch graphische Integration wird dann $v = \int_0^l \frac{dv}{dx} dx$ gefunden und zwar in der Form v = mittl. Gefälle $\times$ Schichtlänge $= \{m + a(M - m)\}$. Dabei ist a eine vom Gas, dem Rohr, von Strom und Druck abhängende Konstante. Die Messungen nach den beiden Methoden stimmten bis auf 3 Proz. überein und ergaben, daß das Schichtpotential mit wachsendem Strom einem Minimum zustrebt, das in Helium bei 15 Volt, in Wasserstoff bei 13 Volt und weniger gut ausgeprägt in Stickstoff bei etwa 11 Volt liegt. Wehner [57] fand nach der oben an erster Stelle genannten Zweisondenmethode ebenfalls eine Abnahme mit wachsendem Strom bis zu einem dann konstant bleibenden Endwert v_e (s. Fig. 3), dessen Abhängigkeit vom Druck dargestellt ist durch $v_e = K \cdot p^\lambda$; dabei sind K und λ für das betreffende Gas und Rohr charakteristische Konstanten. Eine andere Möglichkeit, die Versuchsresultate darzustellen, ist durch die Formel $v_e = v_j + C \cdot p^{1-m}$ gegeben, wobei v_γ die Ionisierungsspannung des Elektrons in dem betreffenden Gas, m der Exponent des Goldsteinschen Gesetzes und C eine Konstante ist (s. S. 576). Das Schichtpotential ergab sich ferner als abhängig von der Rohrweite, und zwar ist es um so größer, je weiter das Rohr ist. Es sei hier noch bemerkt, daß als besonders störende Fehlerquelle bei derartigen Messungen die Inkonstanz der Temperatur im Entladungsrohr in Betracht kommt und deshalb eine möglichste Abkürzung der Dauer einer Messung wünschenswert ist; nach Wehner ist aus diesem Grund die von ihm benutzte Methode trotz ihrer etwas geringeren Genauigkeit den anderen vorzuziehen.

Speziell diesen Einfluß der Temperatur auf den Potentialgradienten hat Stark [13] näher untersucht und zwar sollte der Einfluß einer

partiellen Erhitzung studiert werden. Als Heizkörper diente ein senkrecht zur Rohrachse gespannter Kohlefaden, dessen Temperatur aus der Klemmspannung des Heizstromes in bekannter Weise bestimmt wurde. Der Gradient der Feldstärke wurde bestimmt durch zwei als Sonden dienende Platindrähte, die vor und hinter dem Heizdraht in einem Abstand von etwa 10 mm lagen. Die Wirkung einer solchen partiellen Erhitzung war verschieden, je nachdem sie in einem dunklen oder hellen Teile der Entladung stattfand. Dabei verhielten sich, wie

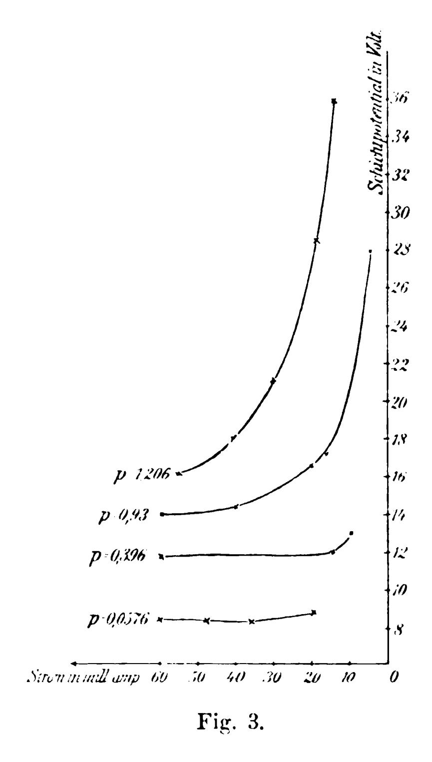


Fig. 3.

hier bemerkt sei, alle dunklen Teile der Entladung (dunkler Kathodenraum, Faradayscher Dunkelraum, dunkler Trennungsraum zwischen zwei Schichten) einerseits und alle hellen Teile (negatives und positives Glimmlicht, helle Teile der Schichten) andererseits in dieser Beziehung ganz gleich. Die Erhitzung eines dunklen Teiles erniedrigte die Stromstärke, die eines hellen erhöhte sie. Das Potentialgefälle nahm ab, wenn die Heizstelle in einem leuchtenden Teil lag und umgekehrt zu, wenn ein dunkler Teil erhitzt wurde.

Der Einfluß einer gleichmäßigen Erhitzung des ganzen Rohres wurde noch nicht näher studiert; nach einigen kurzen Angaben, die sich auf die Einwirkung der durch den Stromdurchgang bewirkten Erhitzung beziehen (z. B. bei Wehner, loc. cit.) scheint das Schichtpotential mit steigender Temperatur abzunehmen.

2. Leitfähigkeit, Geschwindigkeit der Ionen. Ebenso wie der Potentialgradient ist auch die Leitfähigkeit längs der geschichteten Entladung periodischen Schwankungen unterworfen. Die Leitfähigkeit mißt man nach der sog. Methode der Querströme. Zwei kleine plattenförmige Elektroden werden an der zu untersuchenden Stelle quer zur Richtung der Entladung einander gegenübergestellt und mit einem empfindlichen Strommesser sowie einer schwachen Stromquelle in einen Kreis geschlossen. Ist die elektromotorische Kraft in diesem Kreis schwach genug, so daß Proportionalität zwischen Spannung und Strom besteht, so wird der Querstrom die Ionendichten an der untersuchten Stelle der Entladung nicht wesentlich ändern und es wird die Beziehung bestehen: Querstrom = Potentialdifferenz $\times$ Leitfähigkeit. Wenn man den Querstrom an verschiedenen Stellen mißt, ist also die Leitfähigkeit jeweils jenem direkt proportional. Stark [14] hat die Bedingungen ausführlich untersucht, unter denen die Methode der Querströme die sichersten Resultate ergibt. Er findet als allgemeines Resultat, daß die Leitfähigkeit in den leuchtenden Teilen der Entladung größer ist als in den dunkeln. Wilson [28] hat ein ähnliches Resultat gefunden. In einer zweiten Arbeit [35] bespricht er die merkwürdige Tatsache, daß Leitfähigkeit und Feldstärke ihre Maxima und Minima an denselben Stellen haben. Nimmt man nämlich für die geschichtete Entladung das Ohmsche Gesetz als gültig an, so ist der Längsstrom im Entladungsrohre i = Feldstärke $\times$ Leitfähigkeit. Da nun i konstant ist, so müßte die Feldstärke stets dort ein relatives Maximum haben, wo die Leitfähigkeit ein Minimum hat und umgekehrt. Es hat schon Stark darauf hingewiesen (Lehrbuch S. 237), daß sich diese scheinbare Schwierigkeit einfach dadurch erklärt, daß für die geschichtete Entladung das Ohmsche Gesetz nicht mehr gilt (räumlicher Gangunterschied zwischen der Geschwindigkeit der Ionen und der Kraft). Wilson nahm zu einer Erklärung an, daß der Querstrom durch eine sekundäre Ionisation an den Querelektroden beeinflußt wird. Eine andere Erklärung, die sich im wesentlichen mit der von Stark gegebenen deckt, hat Skinner vorgeschlagen.

Direkten Aufschluß über diesen Punkt kann man durch Messung der Geschwindigkeit der Ionen erhalten, wie sie Wilson [35] ausge-

führt hat; er fand dabei, daß die Geschwindigkeiten der Ionen in ähnlicher Weise periodisch verlaufen wie die Feldstärke, daß also im großen und ganzen Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Feldstärke zu bestehen scheint. Wilson maß die Geschwindigkeit der Ionen aus der Größe des Halleffekts an den verschiedenen Punkten der Entladung. Dieser ergibt sich nach der benutzten Theorie als proportional mit der Stärke des magnetischen Feldes und mit der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit der positiven und negativen Ionen. Es scheint mir jedoch dieses Resultat Wilsons durchaus nicht bindend zu sein und die oben gegebene Erklärung von Stark und Skinner zu widerlegen; denn vor allem ist die eine der bei der theoretischen Ableitung gemachten Voraussetzungen sicher nicht erfüllt, daß nämlich überall gleichviel positive und negative Ionen vorhanden sind. Auch bezüglich einiger anderer Punkte scheint mir eine Übertragung der üblichen Theorie des Halleffekts in Gasen auf die vorliegenden Verhältnisse erst einer genaueren Prüfung zu bedürfen; es soll jedoch der Kürze halber der Hinweis auf die erstgenannte Schwierigkeit genügen.

3. Temperatur. Daß auch die Temperatur im Innern des Entladungsrohres periodisch schwankt, zeigte zuerst Wood, der die Temperatur an verschiedenen Punkten der Achse mit einem Bolometer maß. Er fand, daß die Temperatur in den leuchtenden Teilen der Entladung höher war als in den dunkeln. In neuerer Zeit hat Geiger [45] ähnliche Versuche angestellt, wobei er durch Verwendung einer Oxykathode mit großen Stromstärken arbeiten konnte; benutzt wurde ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement, das sich sowohl längs der Achse wie senkrecht zu dieser verschieben ließ. Es wurde in Übereinstimmung mit Wood gefunden, daß die Temperatur in den leuchtenden Teilen der Schichten höher war als in den dunkeln; die Differenz betrug bis zu 50 Grad, die Maxima lagen bei etwa 300 Grad. Zu bemerken ist, daß die relativen Maxima nicht jeweils genau im leuchtenden Anfang der Schichten, sondern etwas gegen die Anode hin verschoben lagen und mit den Maximis der Helligkeit zusammenfielen; ferner nahmen sie an absoluter Größe gegen die Anode hin langsam zu, während Wood ein absolutes Maximum ungefähr in der Mitte der Röhre angibt. Die Messung der Temperatur innerhalb eines Querschnitts (senkrecht zur Achse) ergab ein Maximum von etwa 240 Grad in dieser und einen parabelförmigen Abfall auf etwa 150 Grad nach den Rohrwandungen hin; diese wurden dabei durch Wasserkühlung auf einer konstanten Temperatur von 8 Grad gehalten. Dieser

bedeutende Einfluß der Gefäßwände ist wahrscheinlich weniger eine Folge der Wärmeleitung und Strahlung nach außen hin, als der nach den Rohrwänden hin erfolgenden Abnahme der Stromstärke.

Die von Geiger gemessenen Temperaturen dürften wohl kaum den wahren Temperaturen des Gases entsprechen, obwohl das Thermoelement aus möglichst dünnen Drähten gebildet war; Lilienfeld [46] z. B. gibt an, daß in das Glimmlicht tauchende Streifen von dünnstem Platinblech auch nicht annähernd die Temperatur des umgebenden Gases annehmen; diese ist vielmehr stets beträchtlich höher. Immerhin geben derartige Messungen sicherlich ein recht gutes Bild des relativen Verlaufs der Temperatur in den verschiedenen Teilen der Entladung.

III. Die Schichtlänge.

Die Länge einer Schicht, d. h. der Abstand entsprechender Zonen aufeinanderfolgender Schichten, hängt von den verschiedensten Umständen, der Art und dem Druck des Gases, dem Strom und der Form der Röhre ab; auch die Temperatur und ein äußeres Magnetfeld sind von Einfluß.

Im allgemeinen ist die Länge aller Schichten mit Ausnahme der ersten längs der ganzen positiven Säule die gleiche. Eine genauere Untersuchung von Wehner [57] scheint jedoch eine geringe Verschiedenheit der Schichtlänge gezeigt zu haben, und zwar in dem Sinne, daß diese vom Scheitel der positiven Säule nach der Anode hin bei höheren Drucken etwas zu, bei niederen etwas abnehmen; die Änderung ist jedoch sehr gering, sie beträgt nur etwa 2 Proz. Wie schon bemerkt, nimmt die erste Schicht eine Ausnahmestellung ein, die sich auch in der Art der Änderung ihrer Länge mit Druck und Stromstärke zeigt. Riecke [44], Fischer [53] u. a. fanden, daß die Länge der ersten Schicht meist größer ist als die der übrigen. Endlich sei hier bemerkt, daß die Doppelschichten des Wasserstoffs auch in bezug auf die Änderung ihres Abstandes mit Strom und Druck sich als Gebilde mit besonderen Eigenschaften dokumentieren, daß dagegen die doppelten und mehrfachen Schichten in Gasgemischen sich einfach wie mehrere übereinandergelagerte und voneinander unabhängige Systeme von Schichten zu verhalten scheinen, für deren jedes die im folgenden besprochenen Gesetze gelten. Über Methoden einer möglichst genauen Längenmessung der Schichten vergleiche man die Arbeit von Riecke [44].

1. Abhängigkeit von der Stromstärke. Nach Willows [26] hat die Schichtlänge im Wasserstoff bei wachsender Stromstärke ein

Maximum, dessen Lage vom Druck abhängt, und zwar liegt die Stromstärke, bei der dieses Maximum erreicht wird, um so höher, je höher der Druck ist. Bei sehr niedrigen Drucken kann der aufsteigende Ast der Schichtlänge-Strom-Kurve überhaupt fehlen, so daß die Schichtlänge mit wachsendem Strom kontinuierlich abnimmt. Wesentlich anders ist der Verlauf in Luft und Stickstoff, wo die Schichtlänge mit wachsendem Strom erst diesem proportional, dann langsamer einem maximalen Endwert zustrebt. Leider gibt Willows nur die Messungen für einen Druck (1,6 mm) wieder. Riecke [44] fand auf Grund sehr ausführlicher und sorgfältiger Messungen in Stickstoff, daß die Schichtlänge sich einem konstanten, d. h. nur noch vom Druck abhängenden Endwert nähert. Bei höheren Drucken steigt sie stetig zu einem Maximum an, bei niedrigen Drucken scheint sie abzunehmen. Ebenso strebt die Länge der ersten Schicht, jedoch in komplizierterer und je nach dem Druck verschiedener Weise einem konstanten Endwert zu (s. Fig. 4). Wichtig als allgemeines Resultat der Untersuchung ist vor allem die Existenz dieses konstanten Endwerts. Geiger [45] konnte durch Verwendung einer Oxykathode die Stromstärke bis zu etwa 1 Amp. steigern und fand, daß schon bei 0,1 Amp. dieser konstante Endwert erreicht wurde. Fischer [53] findet ganz ähnliche Kurven wie die von Riecke angegebenen; bei hohen Drucken wächst die Schichtlänge stetig bis zu dem konstanten Endwert, bei niederen geht sie erst durch ein absolutes Minimum, das um so besser ausgeprägt ist, je tiefer der Druck ist. Als Resultat einer ausführlichen Untersuchung, die sich auf Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure erstreckte, gibt Wehner [57] an, daß sich der Schichtabstand mit wachsender Stromstärke ebenfalls einem konstanten Endwert nähert, und zwar in Wasserstoff abnehmend bei hohem Druck, wenig zunehmend bei tiefem, dagegen in Stickstoff und Kohlensäure bei allen eine Schichtung überhaupt erlaubenden Drucken etwas zunehmend. Die teilweise Diskrepanz zwischen diesen und den früher angegebenen Resultaten von Willows ist wohl in einem von letzterem nicht genügend beachteten Einfluß der Temperatursteigerung infolge des Stromdurchganges zu suchen. Insbesondere bei höheren Drucken sind recht beträchtliche Stromstärken (bei Wehner z. B. bis zu 200 Milliamp.) zur Erreichung des konstanten Endwerts erforderlich, wobei natürlich eine rasche und bedeutende Temperatursteigerung stattfindet. Sobald die Temperatur der Rohrwand wesentlich über 100 Grad steigt, treten ganz ungeordnete Verhältnisse, Verwaschen- und Unregelmäßigwerden der Schichten auf, welche die Messungsresultate stark beeinflussen können. Endlich

sei noch bemerkt, daß Willows mit besonders engen Röhren (von 6 mm) und bei beträchtlich höheren Drucken (größer als 1 mm) als Wehner arbeitete.

2. Abhängigkeit vom Druck. Die älteren Untersuchungen gipfelten in dem bekannten Gesetz von Goldstein, wonach $l/l_0 = (p_0/p)^m$; m, der Exponent des Goldsteinschen Gesetzes, ist eine für jedes Gas

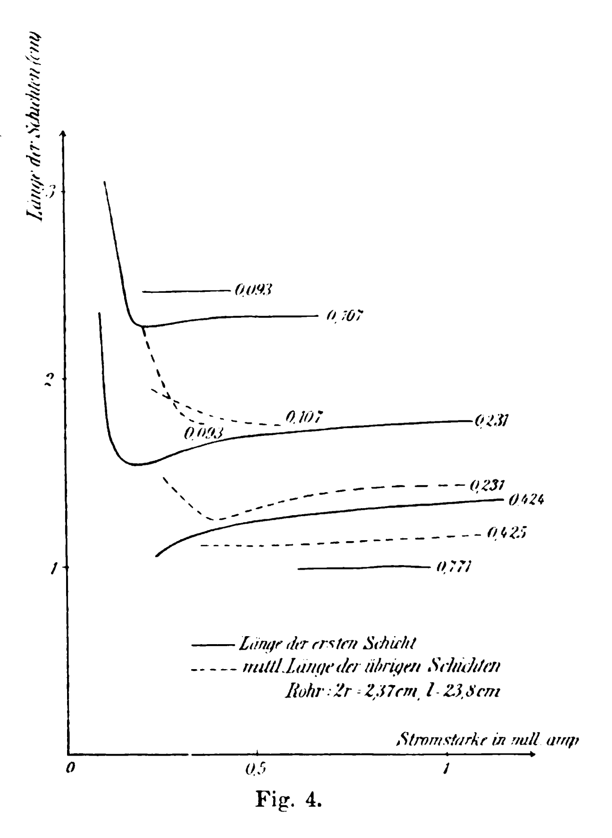


Fig. 4.

charakteristische Zahl, die kleiner als 1 ist. Willows [26] untersuchte in Wasserstoff, Stickstoff und Luft die Abhängigkeit vom Druck. Er weist besonders auf die Notwendigkeit hin, auf ein Konstanthalten der Stromstärke bei Variation des Druckes zu achten, wobei natürlich häufig die Schwierigkeit eintritt, daß die Schichtung nicht in dem ganzen wünschenswerten Druckbereich stetig bleibt. In Wasserstoff nimmt die Schichtlänge mit sinkendem Druck zu, jedoch nicht proportional dem Druck, auch nicht gleichmäßig im ganzen untersuchten

Druckbereich (10 mm). Trägt man als Abszissen den Druck, als Ordinaten den Schichtabstand ein, so erhält man für jede Stromstärke eine Kurve, die im allgemeinen mit wachsendem Druck sinkt. Bemerkenswert ist, daß sich diese Kurven für Wasserstoff bei etwa 1 mm Druck schneiden, d. h. daß dort die Schichtlänge dieselbe ist für alle Ströme. Rechts von dieser Stelle, also bei höheren Drucken, ist der Abfall der Kurven viel weniger steil als links, und nahezu linear. In Stickstoff und Luft ist der Verlauf der Kurven im wesentlichen derselbe; da jedoch mit wachsender Stromstärke die Schichtlänge nicht durch ein Maximum geht, wie dies in Wasserstoff der Fall ist, fehlt auch der eben besprochene Schnittpunkt der verschiedenen Kurven. Endlich gibt Willows an, daß man Goldsteins Gesetz, wenn die

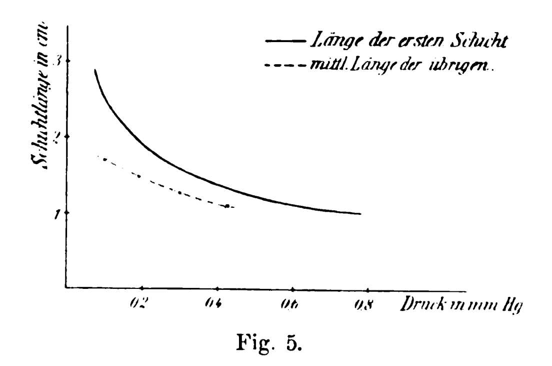


Fig. 5.

Schichten die Gefäßwände nicht berühren, besser durch folgendes ersetzen solle: der Schichtabstand ist umgekehrt proportional dem Druck. Es würde dies also einem Goldsteinschen Gesetz mit dem Exponenten 1 entsprechen.

Da sich bei Variation des Druckes der Querschnitt der positiven Säule verändert, so muß man unterscheiden zwischen Druck-Schichtlänge-Kurven bei konstanter Stromstärke und bei konstanter Stromdichte. Viel einfacher gestaltet sich die Untersuchung bei Berücksichtigung der Tatsache, daß mit wachsender Stromstärke die Schichtlänge einem konstanten, nur noch vom Druck abhängenden Endwerte zustrebt. Durch die Untersuchung dieses Endwertes ist ein bequemes Mittel gegeben, um den Einfluß des Druckes allein studieren zu können. Riecke [44] hat das Verhalten dieses konstanten Endwertes für Stickstoff untersucht und graphisch dargestellt (s. Fig. 5). Dabei ergab sich auch, daß der Einfluß einer Druckvariation auf die Länge

der ersten Schicht nicht unbedeutend größer als wie der auf die übrigen ist. Im Gegensatz dazu findet Fischer, daß der Einfluß geringer ist. Im übrigen erhielt Fischer [53] ähnliche Resultate wie Riecke. Es wächst die mittlere Schichtlänge mit sinkendem Druck, jedoch ist sie diesem nicht umgekehrt proportional, sondern das Anwachsen ist um so steiler, je kleiner die Drucke sind. Wehner [57] untersuchte die Abhängigkeit vom Druck ebenfalls an dem konstanten Endwert. Er wächst in Wasserstoff stetig mit sinkendem Druck, und zwar genügt er dem Goldsteinschen Gesetz, für welches der Exponent 0,83 gefunden wurde; für Stickstoff ergab er sich zu 0,32. In Kohlensäure

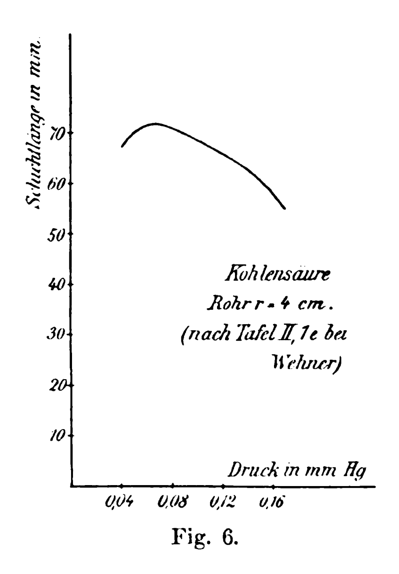


Fig. 6.

gilt dieses Gesetz nicht, der Schichtabstand erreicht einen maximalen Wert, um dann wieder abzunehmen (s. Fig. 6); die Vermutung, daß alle Gase mit zusammengesetzten Molekülen durch ein solches Maximum ausgezeichnet sind, konnte leider nicht weiter nachgeprüft werden, da andere derartige Gase keine oder nur sehr schlechte Schichten zeigten.

3. Weite und Form des Rohres. Die hier behandelten Gesetzmäßigkeiten wie vor allem eine befriedigende theoretische Bearbeitung werden erschwert und kompliziert durch den Einfluß der Gefäßwände auf die Entladung. Dabei wirkt die Röhrenwand nicht nur als begrenzende Fläche, sondern wohl auch rein elektrisch durch auf ihr sitzende Ladungen (vergl. Riecke [10] oder Villari [24]). Ihren

Einfluß bei der Bildung der Schichten haben wir im ersten Abschnitt in mehreren Fällen kennen gelernt, leider stets nur durch kurze Bemerkungen, welche die qualitative Existenz eines solchen Einflusses erweisen, ohne irgendwelche Angaben quantitativer oder gesetzmäßiger Wirkungen. Ähnlich finden sich nun auch hier verschiedentlich Bemerkungen, welche sich auf die Beziehung zwischen Rohrweite und Schichtabstand beziehen und einen deutlichen Einfluß sicher stellen. Dagegen liegen auch zwei Arbeiten (von Gehrcke und Wehner) vor. die eine systematische Untersuchung mit zum Teil gesetzmäßig faßbaren Ergebnissen enthalten.

Schon Goldstein hatte gefunden, daß in seinem Gesetz, welches wir nun allgemein in der Form schreiben wollen $l = f(r)/p^m$ (r = Radius des Rohres), $f(r)$ unabhängig von r wird, wenn die Schichten bis an die Wände des Rohres reichen; es ist also dann die Schichtlänge bei einem gegebenen Druck unabhängig vom Rohrdurchmesser. Umgekehrt gibt Willows, wie wir oben sahen, ein Gesetz für den Fall, daß die Schichten nicht bis zur Wand reichen; es sei noch bemerkt, daß er auch den obigen Satz von Goldstein bestätigen konnte.

Im allgemeinen ist in weiten Röhren unter sonst gleichen Umständen der Schichtabstand größer als in engen; einen gesetzmäßigen Zusammenhang konnten jedoch weder Willows noch Gehrcke finden; doch gibt ersterer an, daß der Schichtabstand nie größer als der Durchmesser des Rohres werden kann [1]). Die Länge des Rohres hat keinen Einfluß auf die Schichtlänge, wohl aber die Form der Elektroden: bei Verwendung von Spitzen-Elektroden ist der Schichtabstand etwas größer als bei scheibenförmigen; ebenso ist es von geringem Einfluß, ob man eine Spitze als Anode und eine Scheibe als Kathode benützt oder umgekehrt (Willows [26]). Eine andere Reihe von Angaben bezieht sich auf die Beziehung der Rohrweite zu den Einflüssen von Druck- und Stromänderungen auf die entsprechenden Veränderungen der Schichtlänge. Es gehören hierher die schon mehrfach besprochene Abhängigkeit des Goldsteinschen Gesetzes vom Rohrdurchmesser. Auch die Stromstärke, bei welcher der konstante Endwert der Schichtlänge erreicht wird, liegt in weiten Röhren höher als in engen. Wehner [57] gibt dafür die folgende instruktive Tabelle (Druck 1 mm)

1) Was jedoch nicht richtig zu sein scheint.

r (in mm)	i_m (in Milliamp.)
5,20	15
9,65	30
16,00	60
32,20	100
39,80	180

Die Stromstärken verhalten sich annähernd wie die Radien und nicht wie die Querschnitte. Qualitativ im Einklang mit der Beobachtung Wehners ist eine Bemerkung bei Fischer, welcher findet, daß der konstante Endwert bei gleicher Stromstärke in weiteren Röhren erst bei tieferem Druck eintritt als in engeren.

Nach diesen rein qualitativen Angaben sei eine etwas ausführlichere Behandlung der anfangs erwähnten beiden systematischen Arbeiten von Gehrcke [38] und Wehner [57] gestattet, zumal da diese meines Wissens das einzige bisher vorhandene quantitative Material enthalten.

Um ohne weiteres nur Röhren mit derselben Stromstärke zu vergleichen, stellte sich Gehrcke ein Entladungsrohr her, das aus verschieden weiten Röhren zusammengesetzt war, durch die alle derselbe Strom floß. Da der Querschnitt q jedes Rohres bekannt war, konnte die Stromdichte $d = {}^i/_q$ in jedem leicht gefunden werden. Der Durchmesser der untersuchten Rohre schwankte von 22,3 bis 0,79 mm, als Gas diente ausschließlich gereinigter Wasserstoff; die Schichtlänge wurde aus photographischen Aufnahmen bestimmt. Übersichtlicher als die zahlreichen Tabellen der Arbeit, die, wie hier bemerkt sei, auch zu den beiden vorigen Abschnitten reiches Material enthalten, dürften für unseren Zweck die graphischen Darstellungen der Versuchsresultate sein, deren Anlage kurz besprochen werden soll (s. Fig. 7). Als Koordinaten sind stets die Stromdichte d als Abszisse, die Schichtlänge l als Ordinate aufgetragen. In dieses Koordinatensystem wurden zwei Gruppen von Kurven eingetragen, deren erste Kurven konstanter Stromstärke i, deren zweite Kurven konstanter Rohrweite r enthält. Die ersteren haben hyperbelähnliche Form mit den Koordinatenachsen als Asymptoten; es sagt dies aus, daß die Schichtlänge bei konstantem Strom i und zunehmender Stromdichte d abnimmt, daß also für denselben Strom die Schichtlänge um so kleiner ist, je kleiner der Durchmesser des Rohres ist ($q = \pi r^2$). Würde ferner die Schichtlänge nur insofern von der Rohrweite abhängen, daß sie Funktion der Stromdichte ist, so müßten alle diese zu verschiedenem i gehörenden Kurven zusammenfallen; dies ist nicht der Fall, vielmehr rücken die Kurven

um so höher hinauf, je größer die Stromstärke ist. Die Kurven konstanter Rohrweite geben den Schichtabstand in einem bestimmten Rohr als Funktion der Stromdichte, oder (da q konstant ist) der Stromstärke. Auch diese Kurven müßten zusammenfallen, wenn die Schichtlänge lediglich von der Stromdichte abhängen würde. Die Darstellung der beiden Kurvenscharen durch eine einfache Formel war Gehrcke nicht möglich; es folgt also neben der durch die Tabellen quantitativ gegebenen Abhängigkeit allgemein vor allem, daß der Schichtabstand sicher nicht nur von der Stromdichte abhängt, sondern daß

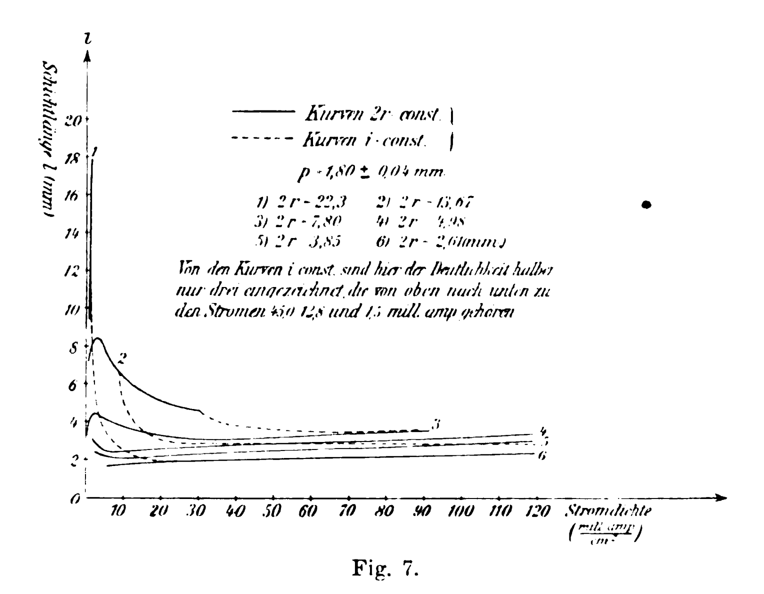


Fig. 7.

der Rohrradius in komplizierterer Weise in das Abhängigkeitsgesetz eingeht, als in der Form einer Funktion von r^2.

Interessant sind auch einige Versuche, die Gehrcke über den Einfluß des Materials der Rohrwand anstellte. Halbdurchsichtige Versilberung hatte keinen Einfluß; dagegen waren die Schichten in einer Röhre, deren Oberfläche teilweise undurchsichtig versilbert war, bedeutend kleiner als unter sonst genau denselben Umständen in einer unversilberten Röhre (Schichtlänge 8,7 mm gegen 13.1 mm). Dieselbe Wirkung hatte ein leitender und durchsichtiger Überzug von Phosphorsäureanhydrit.

Wehner [57] setzt das Goldsteinsche Gesetz in der schon an-

gegebenen allgemeinen Form $l = f(r)/p^m$ an und bestimmt die Funktion $f(r)$. Er findet für diese die Form $c \cdot r^{1-m}$, worin c eine Konstante des betreffenden Gases und m der Exponent des Goldsteinschen Gesetzes für eben dieses Gas ist. Für Wasserstoff war $c = 2{,}14$, derselbe Wert innerhalb der Fehlergrenze ergab sich für Stickstoff. Ob, wie Wehner meint, c eine universelle Konstante für alle einfachen Gase ist [für die allein das Goldsteinsche Gesetz zu gelten scheint, (vgl. S. 552)], bedarf noch der weiteren Prüfung. Ich möchte hier bemerken, daß ich die Resultate von Gehrcke daraufhin nachrechnete, ob sie das Gesetz von Wehner bestätigen. Soweit eine Extrapolation auf stärkere als die benutzten Stromstärken, also eine Extrapolation auf die mehrfach erwähnten konstanten Endwerte, wie sie Wehner untersucht hat, möglich war, scheint mir dies der Fall zu sein.

Im Gegensatz zu diesen beiden Arbeiten steht eine Versuchsreihe von Fischer [53], der als Zusammenhang zwischen Rohrradius und Schichtlänge einen fast linearen fand. Die Gerade, welche diese beiden Größen als Koordinaten hat, verläuft um so steiler, je größer die Stromstärke und je kleiner der Druck ist.

4. Temperatur, Magnetfeld, Hysteresis. Es ist von vornherein zu erwarten, daß ebenso wie Stromstärke, Druck usw. auch alle andern Umstände, welche die Entladung verändern können, von Einfluß auf die Schichtlänge sind. Den Einfluß der Temperatur, insbesondere den einer partiellen Erhitzung, haben wir schon S. 545 kennen gelernt. Stark [13] hat mit der dort beschriebenen Vorrichtung auch die Wirkung auf die Schichtlänge untersucht. Die zwischen der Heizstelle und der Kathode liegenden Schichten wurden durch die Erhitzung nicht beeinflußt, dagegen verschoben sich die Schichten auf seiten der Anode, und zwar schienen sie aus dieser heraus gegen den Heizdraht vorzudringen oder umgekehrt, je nachdem die erhitzte Stelle in einem dunkeln oder hellen Teile lag. Der Abstand der Schichten wird dabei nicht geändert; nur die erhitzte Schicht selbst wird deformiert und zwar wird sie verkürzt, wenn ein dunkler Teil erhitzt wird, und im andern Falle verlängert. Über die Einwirkung einer Temperaturerhöhung des ganzen Rohres, die systematisch bei konstantem Volumen oder konstantem Druck durchgeführt werden müßte, liegen keine Beobachtungen vor. Nach kurzen Notizen in einigen Arbeiten (z. B. bei Wehner), wobei eine solche Temperatursteigerung jedoch lediglich die Rolle einer lästigen Fehlerquelle spielte, scheint ihre Wirkung in einer Vergrößerung des Schichtabstandes zu bestehen.

Genauer studiert ist der Einfluß eines Magnetfeldes. Außer den

bekannten älteren Untersuchungen von Spottiswood und Moulton, sowie von Goldstein (vgl. z. B. Lehrbuch von Thomson) kommen die folgenden Arbeiten in Betracht. Willows [27] gibt an, daß durch ein transversales Magnetfeld die einzelnen Schichten verzerrt und gedreht werden; Konstanz des Stromes und Druckes vorausgesetzt, scheinen neue Schichten aus der Anode hervorzuquellen, wobei die Länge der Schichten ihrer wachsenden Anzahl gemäß abnimmt. Dasselbe beobachtet Pellat [7] in organischen Dämpfen und in einer zweiten Arbeit [8] in Stickstoff und einem Gemisch von Sauerstoff und Wasserstoff. Er beschreibt den Vorgang folgendermaßen: „Die Schichten ziehen sich im Gebiet des magnetischen Transversalfeldes zusammen, und zwar um so mehr, je stärker das Feld ist. Zugleich scheinen neue Schichten aus der Anode auszutreten, wie um den Raum auszufüllen, der durch die Zusammenziehung der andern entsteht.“ Der zeitliche Verlauf der Erscheinung läßt sich, wie noch bemerkt sei, sehr schön verfolgen bei Benutzung eines Magneten mit möglichst großer Selbstinduktion. Daß so-

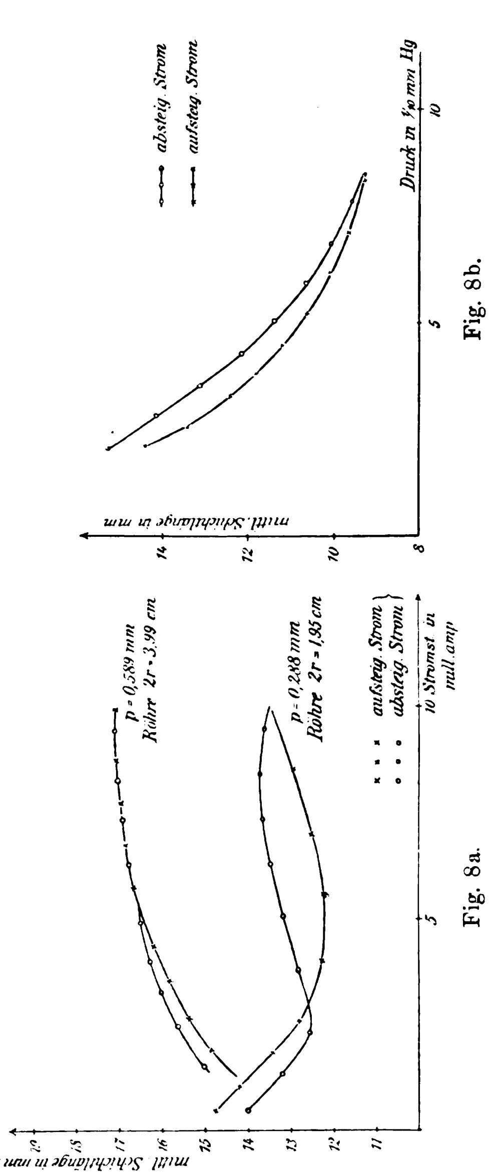


Fig. 8b.

Fig. 8a.

gar das magnetische Erdfeld von Einfluß auf die Schichten sein kann, hat Wehner [59] wahrscheinlich gemacht.

Zum Schluß möchte ich noch einige kurze Bemerkungen über eine Gruppe von Erscheinungen machen, die Fischer [53] zuerst beobachtete. Er fand einen Unterschied in der Charakteristik für wachsenden und abnehmenden Strom (Hysteresis). Die beiden Äste der Charakteristik sind nun, wie es scheint, auch in bezug auf die Schichtlänge voneinander verschieden; der Unterschied beträgt im Maximum etwa 6 Proz. (1 mm). Es gehören also zu demselben Druck und Strom nicht nur zwei verschiedene Werte der Elektrodenspannung, sondern auch der Schichtlänge (s. Fig. 8a, 8b). Der Einfluß der Hysteresis ist im allgemeinen ziemlich kompliziert und bedarf, wie überhaupt die ganze Erscheinung, jedenfalls noch der genaueren Untersuchung. Die Hysteresiserscheinungen etwa auf eine Änderung der Temperatur oder auf ein Freiwerden okkludierter Gase aus den Elektroden oder Rohrwänden und dergl. schieben zu wollen, geht wohl nicht an, da ja in manchen Röhren der aufsteigende Ast über dem absteigenden oder umgekehrt liegt, in anderen überhaupt keine Hysteresis beobachtet wurde, und da sie im prinzipiellen Zusammenhang mit der Möglichkeit einer geschichteten Entladung zu stehen scheint (vgl. S. 540).

IV. Mechanismus der Entladung. Strahlung. Charakteristik.

Neben den zahlreichen bisher behandelten Arbeiten, die sich damit beschäftigten, bestimmte Eigenschaften der Schichten oder die Wirkung von Veränderungen einzelner Entladungsbedingungen auf solche zu studieren und die natürlich zum Verständnis des ganzen Phänomens von größter Wichtigkeit sind, liegen auch einige Untersuchungen vor, die sich allgemeiner mit den Vorgängen bei der Entladung beschäftigen und über die ich in diesem Abschnitt kurz berichten möchte. Um den Mechanismus der Entladung zu erforschen, stehen uns in erster Linie zwei Wege offen, das sind die Untersuchung derselben mit dem Drehspiegel oder mit der bewegten photographischen Platte und die Anwendung eines genau definierten Wechselstroms. Besonders eine geeignete Kombination beider Methoden scheint mir zu weitergehenden Resultaten führen zu können. Daneben kommt noch außer der Untersuchung der Dauer der Entladung (man vgl. z. B. die Arbeit von James, Ann. d. Phys. **15**, 1904) das Studium der Einwirkung von Magnetfeldern und die direkte Beobachtung der Schichtbildung bei stetiger Änderung von Druck und Strom in Betracht. Über diesen letzteren Punkt findet sich z. B. eine nicht unwichtige Bemerkung bei Willows [26].

Wenn man, ausgehend von der ungeschichteten Entladung, den Druck stetig so lange erniedrigt, bis man in das Gebiet kommt, in welchem sich die Schichten zu bilden beginnen, so zeigt sich, daß sie stets zuerst an dem der Kathode zunächst liegenden Ende der positiven Säule auftreten. Speziell die Entstehung der Doppelschichten in Wasserstoff schildert Willows sehr anschaulich: „Wenn man eine Stromquelle, deren Spannung eben hinreicht, um die Entladung durch ein Rohr von geeignetem Druck zu unterhalten, nicht aber um sie einzuleiten, mit den Elektroden verbindet und nun die Entladung durch einen Funkendurchschlag auslöst. so ist im ersten Moment die Anzahl der Schichten sehr groß. Das Ende der positiven Säule nächst der Kathode bleibt fest, während von ihm ausgehend der Rest der Schichten sehr schnell nach der Anode fortzuschreiten scheint, wobei einige Schichten verschwinden: die positive Säule hat etwa das Aussehen einer zusammengedrückten Spiralfeder, deren eines Ende festgehalten ist, während das andere plötzlich entspannt wird. Ist diese plötzliche Vergrößerung des Schichtabstandes vollendet, so zeigt die positive Säule die nun beständige Erscheinung der Doppelschichten". Es scheint sich also die Doppelschichtung nicht gleich zu Anfang der Entladung einzustellen, sondern erst aus einer anderen sekundären Entladungsform zu entstehen. Hierher gehört auch eine Beobachtung von de Heen [4], welcher die Entladungen eines Induktors durch eine Röhre schickte und die Leuchterscheinung mit einem Drehspiegel beobachtete. Es waren bei jeder Entladung deutlich zwei Phasen zu unterscheiden; in der ersten kürzeren war die Säule ungeschichtet, in der zweiten längeren zeigte sie sich in Schichten zerfallen. Auch hier ist also eine gewisse Trägheit in der Einstellung der Schichten vorhanden. Endlich seien hier Beobachtungen von Villard [51, 56] erwähnt, der die aufeinanderfolgenden Phasen der Entladung auf einer senkrecht zu deren Richtung schnell bewegten Platte photographierte. Die Röhre wurde betrieben mit einem Induktorium mit zwischengeschalteter Ventilröhre, so daß die einzelnen Entladungen stets nur in einer Richtung gingen. Es zeigt sich, daß die Leuchterscheinung stets von der Anode ausgeht, und zwar ist das Bild gerade so, als ob eine leuchtende nahezu punktförmige Masse von der Anode aus durch die ganze Röhre wandert und zwar mit einer Geschwindigkeit von etwa 75 m pro Sekunde. Bei stärkeren Strömen ist die Säule geschichtet; von dem der Anode zugewandten Ende jeder Schicht geht die Leuchterscheinung aus: doch verhält sich jede Schicht nicht wie eine unabhängige von den anderen bestehende Partialentladung, sondern sie hängt innig mit den übrigen zusammen.

Es zeigt sich dies bei Einwirkung eines Magnetfeldes auf die Entladung, wobei sich die positive Säule wie ein biegsamer stromdurchflossener Faden einstellt, und nicht so, als ob sie aus einzelnen diskret fliegenden Teilchen gebildet würde. Man kann dies letztere Verhalten jedoch, wie ich glaube, trotz der gegenteiligen Ansicht Villards zwanglos erklären, wenn man auf diese Teilchen außer der ablenkenden Kraft des Magnetfeldes und der longitudinalen Feldkraft der Entladung eine weitere Richtungskraft als wirkend annimmt, die von den Rohrwänden herrührt und bestrebt ist, die Entladungsbahn stets in die Achse der Röhre zu verlegen; auch scheint die gegenseitige elektrostatische Wirkung der gleichnamigen Ionen zu einer Erklärung herangezogen werden zu können. Man vergleiche übrigens wegen dieser Frage und einer nicht hierher gehörenden ausführlichen Kritik eine Notiz von Pellat [41]. Interessant ist endlich noch die Angabe Villards, daß man durch taktmäßiges Hin- und Herbewegen eines geladenen Körpers in der Nähe der Röhre die ganze Lichtsäule in eine Wellenbewegung versetzen kann, die sich kontinuierlich durch die dunklen und hellen Teile der Schichten fortsetzt.

Von besonderem Interesse sind die Resultate, die Ebert [2] bei Verwendung von hochfrequentem Wechselstrom (etwa 1000 W. pro Sek.) erhalten hat. Es zeigt sich bei diesen rasch in wechselnder Richtung aufeinanderfolgenden Entladungen eine deutliche Einwirkung der eben verklungenen auf die folgende Entladung, d. h. eine Nachwirkung der im Rohre stattgehabten Vorgänge über die Dauer einer Leuchterscheinung hinaus (Drehspiegel); die freien Ladungen, welche von der einen Entladung noch geblieben waren, machten ihre Wirkung eben auf die folgende bemerkbar; und zwar wird diese Rückwirkung eintreten, wenn der durch die Diffusion bewirkte Ausgleich der durch eine Entladung angehäuften Ionen noch nicht vollendet ist, ehe die nächste Entladung einsetzt; bei konstanter Wechselzahl des Stromes wird die besprochene Rückwirkung bei gleichmäßiger Evakuation von einem bestimmten Druck an stattfinden. Dieser Druck ist für dieselbe Röhre in verschiedenen Gasen proportional der mittleren freien Weglänge der Moleküle; er hängt außerdem ab von der Weite des Rohres und zwar wird in weiten Röhren die Rückwirkung erst später, d. h. bei tieferen Drucken eintreten als in engen. Wichtig für uns ist nun, daß die positive Säule stets dann in deutliche Schichten zerfiel, wenn die Verdünnung erreicht war, bei der die obige Rückwirkung eintrat. Es trat also Schichtung in verschiedenen Gasen und Röhren bei den nach den obigen Angaben in gesetzmäßiger Weise verschiedenen

Drucken ein. Bei verschieden langen Röhren zeigte sich ferner ein Zerfall der positiven Säule in Schichten stets dann (also bei verschiedenen Drucken), wenn die mit Glimmlicht erfüllten Gasmassen die ihnen zur Verfügung stehenden Entladungsräume — also etwa die Hälfte der Röhre — beiderseits erfüllten und nun sich zu durchdringen begannen. Ähnliche Versuche mit Wechselstrom von längerer Periode hat Lessing [33, 39] angestellt und gezeigt, daß die Nachwirkung in diesem Falle schon sehr gering, wenn nicht ganz verschwunden war. Ich möchte hier darauf hinweisen, daß es bei Verwendung von Wechselstrom und Photographie im Drehspiegel (der etwa direkt mit dem Wechselstromgenerator gekoppelt wäre), wohl möglich sein müßte, diese Versuche in erfolgreicher Weise fortzusetzen. Dabei wäre jedoch wohl vor allem eine Schwierigkeit zu überwinden, nämlich die beim Durchgang des Stromes in der Röhre stattfindende Verzerrung der Strom-Spannungskurven.

Die Frage endlich, ob die geschichtete Entladung zeitlich kontinuierlich verläuft oder ob sie unter allen Umständen, wie dies z. B. die Theorie von Thomson verlangt, ein unstetiger Vorgang ist, kann noch nicht mit Sicherheit beantwortet werden, wenn auch verschiedene Beobachter, z. B. Willows (loc. cit.), fanden, daß ein in den Entladungskreis eingeschaltetes Telephon vollständig schwieg. Wegen der bei derartigen Beobachtungen auftretenden merkwürdigen und wohl nur durch versteckte Fehlerquellen erklärbaren Erscheinungen vergleiche man eine Arbeit von Reiger [49], in welcher gezeigt wird, daß der durch Beobachtung mit dem Telephon gefundene Rhythmus der Entladung für die Entladungsröhre selbst, für die Zu- und Ableitungen, ja sogar für die einzelnen Teile der Entladung verschieden sein soll.

Es mögen hier auch einige Bemerkungen über die Charakteristik Platz finden, die in neuerer Zeit besonders von Riecke und dessen Schülern studiert wurde; die Untersuchungen beziehen sich teils auf die Charakteristik der ganzen Entladung, teils nur auf die der positiven Säule. Es gehören hierher die schon erwähnten Resultate von Fischer über Charakteristiken mit negativer Hysteresis. Den Übergang der ungeschichteten in die geschichtete Entladung haben Reiger [43a] und Schmidt [11] untersucht, und dabei eine sprungweise Änderung des Verlaufs der Charakteristik gefunden. Nach Schmidt verliert die von Herz für die ungeschichtete positive Säule geltende lineare Beziehung $v = v_0 - b(i - i_0)$ ihre Gültigkeit, sobald der Zerfall in Schichten eintritt. Reiger hat für die positive Säule die

Beziehung zur Darstellung seiner Beobachtungsresultate angegeben $\sqrt{v = a + b/\varphi_1 i)}$, worin a und b Konstante sind; a hängt nur vom Druck ab und zwar so, daß $a \cdot p^{-n}$ $(n < 1)$ konstant ist. b hängt außerdem von der Röhrenform ab und ändert sich sprungweise beim Übergang von der ungeschichteten zur geschichteten Entladung.

Strahlung. Quantitative Untersuchungen über die sichtbare und die Gesamtstrahlung der Schichten, also etwa eine Ausphotometrierung derselben, liegen meines Wissens noch nicht vor. Eine rein qualitative Betrachtung zeigt bekanntlich, daß die Helligkeit langsam vom dunklen Ende (auf seiten der Anode) der Schicht ansteigt zu einem Maximum, um dann plötzlich auf seiten der Kathode zum dunkeln Trennungsraum abzufallen. Zu beachten ist, wie dies z. B. Geiger [45] angibt, daß dieses Maximum nicht im leuchtenden Anfang der Schicht selbst, sondern etwas gegen die Anode hin verschoben liegt, und mit dem Maximum der Temperatur zusammenfällt. Daß in einem Gemisch mehrerer Gase die Komponenten sich in den verschiedenen Schichtteilen in verschiedenem Maße am Leuchten beteiligen, zeigt schon die verschiedene Farbe dieser Teile; so ist z. B. im Wasserstoff, der etwas Quecksiberdampf enthält, die Farbe einer Schicht blaßrot auf seiten der Anode, blau auf seiten der Kathode (man vergleiche hierzu die theoretischen Betrachtungen bei Stark, Lehrbuch S. 463). Nach Pentscheff [48] sind in vollständig reinem Wasserstoff die Schichten homogen gefärbt, die geringste Menge Quecksilberdampf läßt die doppelte Färbung wieder erscheinen.

Über die Gesamtstrahlung liegt nur eine Messung von Geiger [45] vor; sie wurde in der Richtung der Rohrachse bolometrisch bestimmt und als Funktion des Stromes dargestellt. Bemerkenswert ist nun, daß sich derjenige Teil der Kurve, längs dessen die positive Säule geschichtet war, in durchaus stetiger Weise an die übrigen Teile anschließt, so daß also jedenfalls eine sprungweise Änderung der Gesamtstrahlung bei Übergang vom ungeschichteten in den geschichteten Zustand und umgekehrt nicht stattfindet.

Theoretische Betrachtungen allgemeiner Art über den Mechanismus des Leuchtens findet man, wie noch bemerkt sei, in den Lehrbüchern von Stark und Thomson (2. engl. Aufl.) und in einer Arbeit von Pellat [42], in der die Ansichten Thomsons etwas weiter geführt werden; ihre Besprechung gehört jedoch, da sie sich nicht speziell auf die geschichtete Entladung beziehen, nicht hierher.

B. Theoretischer Teil.

Inhalt: I. Physikalische Theorien auf Grund der Ionenhypothese. — II. Andere Theorien. — III. Mathematische Theorien.

Die bis jetzt vorliegenden Versuche, die Erscheinung der geschichteten positiven Säule zu erklären, möchte ich in drei Abteilungen besprechen. Die erste soll Arbeiten enthalten, in denen zwar auf dem Boden der nun wohl allgemein angenommenen Ionentheorie der Elektrizitätsleitung in Gasen, jedoch unter Hinzunahme von speziellen, den einzelnen Arbeiten charakteristischen Annahmen, wie z. B. über den Vorgang der Ionisation durch Stoß, der Wiedervereinigung, oder der Geschwindigkeit der Ionen in Abhängigkeit vom Feld u. dgl., die Entstehung der Schichten zu erklären versucht wird. Dabei können jedoch die zahlreichen, für die hier behandelten Fragen wichtigen Detailarbeiten, speziell die über Stoßionisation (Stark, Thomson, Townsend) und die vorhandenen Ansätze einer allgemeinen gaskinetischen Behandlung der Ionenleitung (Langevin, Sutherland, Wellish usw.) natürlich nicht besprochen werden, obwohl sie mit den Grundlagen der hier behandelten Arbeiten teilweise in engem Zusammenhang stehen. In diesen wird das Hauptgewicht darauf gelegt, die verschiedenen, eine Schichtung herbeiführenden und dann aufrecht erhaltenden Faktoren aufzudecken; bei den teils hypothetischen, teils noch viel zu wenig im einzelnen ausgearbeiteten Annahmen, die diesen Theorien zugrunde liegen, ist eine befriedigende mathematische Darstellung derselben bisher noch nicht möglich gewesen; einzelne Ansätze hierzu werden jeweils erwähnt werden. Abgesehen davon kann man jedoch jetzt schon übersehen, daß sich auch in rein analytischer Hinsicht bedeutende Schwierigkeiten ergeben werden; es sei nur daran erinnert, daß schon für die Vorgänge in einem dichten Gas[1]) sich die mathematische Durchführung sehr kompliziert gestaltet, obwohl die Geschwindigkeit der Ionen einfach proportional der treibenden Kraft angesetzt werden kann, und die Annahmen einer Wiedervereinigung der Ionen nach dem Massenwirkungsgesetz wie die einer räumlich konstanten Volumionisation die denkbar einfachsten sind, lauter Annahmen, die für die selbständige Strömung in verdünnten Gasen sicher nicht mehr gelten. Im allgemeinen werden die hier besprochenen Theorien im ganzen wohl die richtige Erklärung der Schichtung geben; der Weg zu einer präziseren und im einzelnen ausgearbeiteten Theorie wird jedoch über eine systematische Untersuchung der Grundlagen dieser Theorien und einen schrittweisen Aufbau aus ihnen führen müssen.

1) Vgl. etwa G. Mie (Ann. d. Phys. **13**, 1904) oder R. Seeliger (Ann. d. Phys. **33**, 1910.)

Im dritten Abschnitt sollen theoretische Arbeiten besprochen werden, in denen auf Grund mathematisch faßbarer Annahmen und geeigneter Vereinfachungen eine analytische Behandlung ermöglicht wurde. Es handelt sich dabei weniger um eine Angabe der Entstehung der Schichtung als um eine mathematische Beschreibung des stationären Zustandes. Man stellt sich die Vorgänge in der positiven Säule in einfacher Weise vor, welche die komplizierten wirklichen Verhältnisse wohl kaum wiedergibt, und sucht nun im wesentlichen nach periodischen Lösungen der so konstruierten Differentialgleichungen für das Feld und die Ionendichten.

Im zweiten Abschnitt endlich habe ich einige Arbeiten ganz kurz erwähnt, in denen auf Grund anderer Annahmen als der Ionentheorie eine Erklärung versucht wird; ich habe sie nur der Vollständigkeit halber erwähnt, da ich glaube, daß sie kaum als eine Lösung des Problems angesehen werden könne.

I. Physikalische Theorien auf Grund der Ionenhypothese.

An erster Stelle müssen hier die zahlreichen Arbeiten von Thomson besprochen werden. In seinen ersten Arbeiten [21] versucht Thomson noch, dieselbe Theorie, welche er für dichte Gase aufgestellt hatte, auch auf die selbständige Strömung zu übertragen (ein Gedanke, der dann von Jeans in mathematisch sehr geistvoller Weise durchgeführt worden ist (vgl. Abschn. III). Thomson selbst hat seine erste Theorie bald verlassen und durch die Einführung der Ionisation durch Stoß einen der charakteristischen Unterschiede zwischen der unselbständigen und der selbständigen Strömung, wie sie hier vorliegt, angegeben. Nach dieser zweiten Theorie [22] ist der Vorgang der folgende: Ein Ion ist imstande, beim Zusammenstoß mit einem Molekül dieses zu ionisieren, wenn seine Geschwindigkeit einen bestimmten kritischen Minimalwert erreicht oder überschreitet; die kinetische Energie des Ions ist dabei gleich der vom Felde geleisteten Arbeit $e \cdot E \cdot \lambda$ gesetzt ($\lambda =$ freie Weglänge des Ions). Nach dieser Annahme rührt also die Ionisation an einer Stelle a von den Ionen her, die an einer anderen Stelle b entstanden sind; beide Stellen sind voneinander abhängig. Haben die Ionen große Geschwindigkeit, so werden also durch Stoß sehr viele neue Ionen erzeugt werden. Dies hat zur Folge, daß die Leitfähigkeit steigt und dadurch die elektrische Kraft sinkt; die Ionen erhalten geringe Geschwindigkeit, so daß auf einen Ort großer Leitfähigkeit und Feldkraft ein Ort mit geringer Leitfähigkeit und geringer, erst allmählich nun wieder wachsender Kraft folgt. Durch Wiederholung des

Vorganges entsteht eine räumlich periodische Verteilung der Feldkraft und der Ionendichten, wie sie in den Schichten vorliegt; zu bemerken ist noch, daß als Ionisatoren in erster Linie die negativen Ionen (Korpuskeln) in Betracht kommen. Im übrigen sollen die Ansätze der alten Theorie gelten; so ist das Wiedervereinigungsglied in der Form $\alpha n_1 n_2$, die Geschwindigkeit der Ionen proportional der Feldkraft angesetzt.

In einer weiteren Mitteilung [23] hat Thomson diese Anschauungen zum Teil geändert, zum Teil auch, namentlich nach der mathematischen Seite, weitergeführt. Ein Bruchteil der Zusammenstöße führt zur Stoßionisation, und zwar ist dieser Bruchteil eine Funktion $f(eE\lambda)$ der kinetischen Energie der Ionen. Ist n_1 die Anzahl der in Betracht kommenden negativen Ionen, u_1 ihre mittlere Geschwindigkeit, so ist die Anzahl der (pro Längeneinheit) erzeugten Ionen $\frac{n_1 u_1}{\lambda} f(eE\lambda)$. Ein anderer Bruchteil β der Zusammenstöße soll damit enden, daß das stoßende Ion gewissermaßen in dem gestoßenen Molekül stecken bleibt und dadurch seine Beweglichkeit verliert; es scheidet damit aus der Zahl der zur Stoßionisation befähigten aus. Für den stationären Zustand gilt dann in bekannter Weise

$$\frac{d(n_1 u_1)}{dx} = \frac{n_1 u_1}{\lambda} \{f(eE\lambda) - \beta\}. \tag{1}$$

Diese Gleichung bezieht sich jedoch nur, ohne daß dies Thomson erwähnt, auf die leichtbeweglichen und stoßionisierenden Elektronen. Für die Stromleitung und ebenso für die Verteilung der Feldkraft nach der Potentialgleichung $\frac{dE}{dx} = -4\pi\varrho$ kommen dagegen auch noch die langsam beweglichen Ionen, wie sie in dichten Gasen allein eine Rolle spielen, in Betracht, ohne daß Thomson auf sie Rücksicht nimmt. Die Geschwindigkeit der Ionen setzt ferner Thomson nun nicht mehr proportional der Feldkraft, sondern ausgehend von $mu^2 = 2 \cdot e \cdot E \cdot \lambda$ proportional mit $\sqrt{E}$, und erhält demnach für den Strom analog der Beziehung für dichte Gase

$$i = e\sqrt{E}\,(K_1 n_1 + K_2 n_2), \tag{2}$$

worin K_1 und K_2 die Beweglichkeiten der negativen und positiven Teilchen sind. Die Gleichung (1) nimmt unter derselben Voraussetzung (daß die Geschwindigkeit der negativen Ionen im Felde groß ist gegenüber ihrer mittleren molekularen Geschwindigkeit, und daß man also $u_1 = eK_1\sqrt{E}$ setzen kann) die Form an

$$\frac{d}{dx}(n_1 \sqrt{E}) = \frac{n_1 \sqrt{E}}{\lambda}\{f(eE\cdot\lambda_1)-\beta\}. \tag{1a}$$

Aus (1a), (2) und aus der oben besprochenen Potentialgleichung

$$\frac{dE}{dx} = -4\pi(n_1 - n_2)e$$

folgt durch Elimination von n_1 und n_2 die folgende Differentialgleichung für das Feld

$$\frac{K_1}{6\pi}\frac{d^2E^{3/2}}{dx^2} = \{f(eE\lambda)-\beta\}\cdot\left(\frac{K_1}{6\pi\lambda}\frac{dE^{3/2}}{dx} - \frac{i}{\lambda}\right).$$

Eine weitere Behandlung dieser Gleichung ist natürlich ohne Kenntnis der Funktion f nicht möglich. Einige allgemeine Schlüsse lassen sich daraus jedoch ziehen, z. B. der, daß die Ionisation $f(eE\lambda)$ in einem Gebiet über die Rekombination β überwiegt, wenn die Integralkurve $(E^{3/2}, x)$ zur x-Achse konvex ist und umgekehrt. Nach Thomson soll nun diese Gleichung auch für die geschichtete Entladung gelten; und zwar gibt für diesen Fall eine einfache Diskussion, die sich auf Gl. (2) gründet, der zufolge E an keinem Punkte der Entladung unter einen bestimmten minimalen Wert sinken darf, da dort sonst die Ionendichten n_1 und n_2 unerlaubt hohe Werte annehmen würden (vgl. auch die Theorie von Jeans), daß die Schichtung eine unstetige Entladungsform ist. Qualitativ ergibt sich als Integralkurve unter dieser Annahme ein periodisch verlaufender Linienzug.

Ein sofort ersichtlicher Mangel dieser Theorie liegt außer in der bereits erwähnten Nichtberücksichtigung der trägen Ionen vor allem in dem Ansatz für die Geschwindigkeit; auch sei bemerkt, daß die Diffusion, welche nicht in Rechnung gezogen ist, sicherlich in Anbetracht der großen Dichtegradienten eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen wird. Es ergeben sich auch in rein physikalischer Hinsicht bei einer weiteren Verfolgung dieser Theorie Schwierigkeiten; so ist es z. B. nicht möglich, das negative Glimmlicht in befriedigender Weise zu erklären. Thomson selbst suchte dem dadurch abzuhelfen, daß er neben dem Ionenstoß als Ionisator noch die Entladungsstrahlen einführte[1]). Eine ausführliche Kritik findet man außer in einem Referat von Kaufmann (Beibl. **25**, 1901) in einer Notiz von Stark (17).

Die Theorie Thomsons hat von Stark in mehreren Arbeiten [15, 16, 18—20] eine Vervollständigung und Weiterbildung erfahren; es sind namentlich zwei Punkte, in denen Stark jene Theorie verbessert

1) Da die positiven Ionen nicht als Ionisatoren auftreten, ist die Einführung der Entladungsstrahlen wohl überhaupt zur Aufrechterhaltung der „selbständigen“ Strömung, wie sie hier betrachtet wird, unbedingt notwendig.

hat. Zunächst ist es nicht richtig, die Geschwindigkeit der Ionen an einer Stelle als Funktion der dort herrschenden Feldstärke darzustellen. Wegen der großen freien Weglänge der Ionen wird ein räumlicher „Gangunterschied" zwischen Ionengeschwindigkeit und Kraft bestehen; während also nach Thomson die zusammengehörigen Maxima von Feldstärke und Geschwindigkeit zusammenfallen, sind nach Stark diese gegen jene nach seiten der Anode hin verschoben. Die Ionen bewegen sich nicht gleichförmig wie in dichten Gasen, sondern mit Beschleunigung und Trägheit, d. h. sie behalten die Geschwindigkeit, welche sie auf einer Wegstrecke erlangt haben, in den folgenden Querschnitten zum Teil noch bei, abgesehen von den Geschwindigkeiten, die sie in diesen durch die dort herrschende Kraft dazu bekommen (Ionenschuß). Die kinetische Energie der Ionen an einer Stelle ist also nicht proportional der dort herrschenden Feldstärke zu setzen, sondern proportional der vorher frei durchlaufenen Spannungsdifferenz. Der Thomsonsche Ansatz deckt sich also mit dem Starkschen nur für den Fall einer räumlich konstanten Kraft. Die von Thomson angegebene Gleichung für den Strom muß bei Berücksichtigung des Ionenschusses modifiziert werden in folgender von Stark angegebenen Weise. Zu dem gewöhnlichen Leitungsstrom, hervorgebracht durch die unter dem Einfluß der an Ort und Stelle herrschenden Kraft wandernden Ionen, der $-\lambda \frac{dv}{dx}$ ist (λ = Leitfähigkeit), kommt noch ein Konvektionsstrom, hervorgebracht durch die mit den Geschwindigkeiten c_p und c_n fliegenden Elektrizitätsmengen ϱ_p und ϱ_n; dieser letztere Anteil ist also das neu durch den Ionenschuß hinzukommende Glied, so daß nun der Gesamtstrom wird;

$$i = -\lambda \frac{dv}{dx} + \varrho_p c_p + \varrho_n c_n .$$

Der zweite der oben erwähnten Punkte bezieht sich auf eine genauere Untersuchung der Konzentrationsänderungen in einem durchströmten Gase. Der Gesamtstrom ist räumlich konstant, dagegen können die ihn bildenden Komponenten variieren, wie dies ja auch aus der Theorie für dichte Gase bekannt ist; eine räumliche Variation der beiden Komponenten bewirkt eine räumliche Konzentrationsänderung. Während nun nach der Theorie von Thomson die beiden Stromkomponenten lediglich infolge einer räumlichen Variation der Feldkraft räumlich variieren konnten, kann dies nun nach der erweiterten Starkschen Theorie außerdem noch der Fall sein infolge einer Variation des zweiten Gliedes $\varrho_p c_p$ bzw. $\varrho_n c_n$, welches vom Ionenschuß herrührt.

Zusammenfassend ist also nach Stark der Vorgang der folgende (nach einem Autoreferat, Naturwiss. Rundsch. **16**, 1901): „Ist auf irgendeine Weise einmal zwischen zwei Elektroden eine Strömung eingeleitet, so wird an der Kathode infolge des Geschwindigkeitsunterschiedes der positiven und der negativen Ionen die Ionisation erniedrigt, also die Kraft erhöht: die von ihr wegfliegenden Teilchen nehmen eine große Geschwindigkeit an und behalten sie auf beträchtliche Strecken bei. In einigem Abstand von der Kathode (Gangunterschied zwischen Kraft und Ionisierung) bewirken sie vermöge ihrer großen kinetischen Energie starke Ionisierung und damit Sinken der Kraft. Nach Überschreiten dieser Ionisierungspartie (negative Glimmschicht) findet infolge Abnahme der Ionisation ein Steigen der Kraft und infolge des Geschwindigkeitsverlustes durch Zusammenstoß eine Ansammlung negativer Teilchen statt (dunkler Trennungsraum); diese Schicht negativer Ionen und erhöhter Kraft wirkt wie eine neue Kathode. Der Prozeß kann von neuem beginnen und sich bis zur Anode entsprechend oft wiederholen".

Hat sich so der geschichtete Zustand einmal eingestellt, so bleibt er stationär, wenn sich die Neubildung der Ionen durch Ionenstoß, die Molisierung (Rekombination), die Konzentrationsänderung durch den Strom infolge der räumlichen Variation der Feldkraft und des Ionenschusses, und die ausgleichende Wirkung der Diffusion das Gleichgewicht halten.

Es sei bemerkt, daß aus der Starkschen Theorie sich verschiedene Folgerungen ziehen lassen, die man direkt experimentell prüfen kann und die für die Richtigkeit der vertretenen Anschauung sprechen. So ist z. B. die Schichtlänge ungefähr gleich der mittleren freien Weglänge der Ionen, das Schichtpotential gleich der Ionisierungsspannung des negativen Ions; auch die Wirkung einer partiellen Erhitzung, die im experimentellen Teil besprochen wurde, läßt sich im Einklang mit den Versuchsergebnissen erklären.

Den Gedanken, daß jede Schicht für sich gewissermaßen eine Entladung darstellt, welche von einer sekundären im Gase sich ausbildenden Kathode ausgeht, hat Gehrcke [38] weiter verfolgt und versucht, dadurch die Einflüsse der Röhrenwände zu erklären. Er nimmt an, daß unter Umständen diese „sekundären Kathoden" in ringförmigen Ladungen auf der Rohrwand bestehen können und gibt ausführlich an, wie man sich die Entstehung dieser Ladungen zu denken habe. Für diese Ansicht spricht vor allem die Tatsache, daß Schichten gewöhnlich erst auftreten, wenn sich die positive Lichtsäule so weit aus-

gedehnt hat, daß sie die Rohrwand zu berühren scheint. Auch Lehmann [32] hat, wie dies Gehrcke aus den Figurentafeln, die dessen Arbeit beigegeben sind, schließen zu können glaubt, gefunden, daß in den benutzten weiten Gefäßen nur dann Schichtung eintrat, wenn sich ein fester Körper oder die Glaswand der Röhre in der Nähe der positiven Säule befand. Allerdings will Gehrcke seine Theorie, nach welcher also der Röhrenwand eine unbedingt nötige Rolle zukäme, nicht für alle Fälle als Erklärung herangezogen wissen, sondern er bemerkt ausdrücklich, daß sich auch im freien Gasinnern die besprochenen hypothetischen Sekundärkathoden ausbilden können.

Die physikalische Seite einer theoretischen Erklärung ist durch die obigen Theorien in großen Zügen wohl befriedigend gelöst. Ich möchte dazu jedoch noch bemerken, daß eine genauere Betrachtung speziell des Vorgangs der Rekombination eine bedeutende Komplikation mit sich bringt; daß eine solche Rekombination auch in selbständigen Strömungen in ganz beträchtlichem Maße stattfinden muß, da sonst kein stationärer Zustand erreicht werden kann, sei hier kurz bemerkt, da in mehreren unlängst erschienenen Arbeiten dieselbe nicht berücksichtigt wurde. Nach den Vorstellungen, die man sich bisher von der Rekombination gemacht hat, besteht diese in der Vereinigung eines positiven und eines negativen Ions zu einem neutralen Verband, die natürlich nur dann erfolgen kann, wenn die kinetische Energie der sich vereinigenden Ionen nicht größer ist als die potentielle Energie dieses Verbandes. Die Ionen, welche fähig sind, sich wieder zu vereinigen, sind also andererseits zur Stoßionisation ungeeignet. Man ist also gezwungen, mindestens je zweierlei Ionenarten eines Vorzeichens anzunehmen, und die Rekombination auf Kosten der trägen Molionen zu schieben, die Ionisation durch Stoß dagegen den Elektronen und eventuell auch den positiven Atomionen zuzuschreiben. Die Annahme nur je einer, der schnellbeweglichen Ionenart, und die Erklärung der Rekombination durch diejenigen unter ihnen mit kleiner freier Weglänge (wobei die Weglängen etwa nach Maßgabe des Maxwellschen Gesetzes auf die Ionen verteilt sind) genügt nicht, wie eine einfache Überschlagsrechnung zeigt. Das Problem wird durch die Einführung der vier Arten von Elektrizitätsträgern sehr viel mehr kompliziert; es liegen Verhältnisse ähnlich etwa denen vor, wie sie nach W. Wien in einem Kanalstrahlenbündel bestehen, d. h. es wird sich ein „Dissoziationsgleichgewicht“ zwischen neutralen Molekülen und den leicht- und schwerbeweglichen Ionen beiderlei Zeichen, also zwischen fünf Komponenten, einstellen.

II. Andere Theorien.

Ganz kurz seien hier der Vollständigkeit halber einige Theorien angeführt, welche eine Erklärung auf anderen Grundlagen als der Ionenhypothese versuchen; ihr Wert im allgemeinen wurde bereits oben kritisiert.

Gill [3] glaubt die Ursache der Schichtung in einem rein mechanischen Effekt der ponderablen Gasteilchen im Innern der Röhre suchen zu müssen, der den periodischen Schwankungen, wie sie bei der Erzeugung der Kundtschen Staubfiguren auftreten, ähnlich sein soll. Sehr treffend kritisiert Riecke [9] diese Ansicht durch den Vergleich, daß der Vorgang der Schichtung sein Analogon nicht in den Wellenbewegungen bei Kundtschen Staubfiguren, sondern viel eher — soweit überhaupt von einer Analogie die Rede sein kann — in den dynamischen Einschnürungen und Ausbauchungen eines Wasserstrahls habe. Auf ähnliche Weise wie Gill glaubt de Heen [4] die Schichten erklären zu können, nämlich „durch Ätherströmungen, die zu Knoten und Bäuchen Veranlassung geben, ähnlich den Luftschwingungen in einer Orgelpfeife". Pellat [8] versuchte eine Erklärung durch stehende elektrische Wellen, deren eine in der Richtung Anode-Kathode, die andere durch Reflexion an der Kathode in umgekehrter Richtung verläuft. Durch die Beobachtung der Ablenkung in einem Magnetfeld konnte er selbst die Unhaltbarkeit dieser Erklärung erweisen. Die Ansichten von Villard [56] wurden schon früher besprochen. Endlich ist noch eine ganz interessante Theorie von Johnson [31] zu erwähnen. Der Grundgedanke beruht auf einer Übertragung einer von demselben Autor aufgestellten Beziehung, die einen Zusammenhang zwischen der Funkenlänge und der Amplitude und Frequenz des die Funkenstrecke speisenden Wechselstroms gibt, auf die Vorgänge in einer Entladungsröhre, zusammen mit der Auffassung der geschichteten Entladung als diskontinuierliche Entladung, die hervorgerufen wird durch die Grund- und Oberschwingungen des ganzen Stromkreises. In Verbindung mit dem bekannten von Himstedt entdeckten Effekt über das Potential in der Umgebung einer Spitze findet Johnson, daß sich in Vakuumröhren eine periodische Schwankung des Feldgradienten ergeben muß; wegen einer näheren Ausführung muß der Kürze halber auf die Originalarbeit verwiesen werden.

III. Mathematische Theorien.

Ihrer interessanten mathematischen Durchführungen wegen sei erst die schon erwähnte Theorie von Jeans [6] besprochen. Sie schließt

sich eng an die erste Theorie von Thomson an, gründet sich also auf folgende, von Thomson für dichte Gase aufgestellte Differentialgleichung die (mit den üblichen Bezeichnungen) lautet:

$$\frac{d^2E^2}{dx^2} = 2e\frac{K_1+K_2}{K_1K_2}\left\{q - \frac{\alpha}{e^2(K_1+K_2)^2E^2}\left(i+K_2\frac{dE^2}{dx}\right)\left(i-K_1\frac{dE^2}{dx}\right)\right.$$

und durch die Substitutionen

$$\xi = q\frac{(K_1+K_2)^2e^2}{\alpha i^2}E^2,\quad \eta = \frac{K_1K_2}{i}\cdot E\frac{dE}{dx}$$

übergeführt werden kann in die Gleichung:

$$\frac{2e}{\alpha}\frac{K_1K_2}{K_1+K_2}\eta\frac{d\eta}{d\xi} - 1 + \frac{1}{\xi}\left[1 + \frac{K_2-K_1}{K_2+K_1}\eta - \left(\frac{K_1-K_2}{K_1+K_2}\right)^2\eta^2\right] = 0.$$

Untersucht man die Lösungen dieser D.-Gl. genauer, so findet man, daß sich die unendlich vielen Kurven $(\xi\eta)$, die ihr genügen, in vier wesentlich voneinander verschiedene Klassen einteilen lassen; von diesen hat nur eine physikalische Bedeutung, d. h. sie genügt den Bedingungen der Stetigkeit und den an den Elektroden geltenden bekannten Grenzbedingungen. Diese eine Lösung stellt das von Thomson näher untersuchte Feld der nichtleuchtenden unselbständigen Strömung dar. Da also die obige Gleichung das Feld für den Fall der leuchtenden selbständigen Strömung nicht wieder zu geben vermag, wird man annehmen müssen, daß dabei physikalische Vorgänge in Erscheinung treten, die in den Grundlagen jener Gleichung nicht enthalten sind. Es ist nun nach Jeans möglich, mit Zuhilfenahme bestimmter Annahmen zu erreichen, daß eine andere der vier oben angeführten Klassen von Lösungen als physikalisch mögliche Lösung auftritt, und daß sich hieraus in der Tat das Feld ergibt, wie es für den Fall geschichteter Entladung beobachtet wurde. Die hierzu nötigen Annahmen sind die beiden folgenden: Einmal soll die Entladung unstetig werden; die stetige Bewegung wird instabil, und ähnlich wie die stetige Bewegung eines Flüssigkeitsstrahls (wie sie durch die hydrodynamischen Gleichungen beschrieben wird) unstetig werden kann und der Strahl in einzelne Tropfen zerfällt, zerlegt sich die Entladung in einzelne Teilentladungen, deren jede eine Schicht darstellt. Dann aber muß noch weiter angenommen werden, daß die Thomsonsche Differentialgleichung nicht für alle Werte der Variabeln gültig bleibt, insbesondere daß sie für eine unendliche Volumdichte der Ionen ihre Gültigkeit verliert; sobald die Ionendichte über ein gewisses Maß hinaus gestiegen ist[1]), sollen neue, in den Grundannahmen von Thomson

1) oder, was wegen der Beziehung zum Strom: $i = E(n_1k_1 + n_2k_2)$ dasselbe ist, sobald die Feldkraft unter ein bestimmtes Maß herabgesunken ist.

nicht enthaltene Kräfte auftreten, die sich einer weiteren Dichtesteigerung hindernd entgegenstellen und deren Berücksichtigung natürlich eine Modifikation der obigen Gleichung verlangt. Da die Arbeit von Jeans durch die neueren Anschauungen als in den ihr zugrunde liegenden physikalischen Annahmen als unrichtig erkannt worden ist, möchte ich der Kürze halber auf die analytische Darstellung des obigen Gedankenganges verzichten; die Arbeit verdient jedoch jedenfalls deshalb Interesse, weil sie zeigt, daß sich die Thomsonschen Ansätze für dichte Gase durch an sich wohl nicht unplausible Annahmen bedeutend verallgemeinern lassen.

Von einem ganz anderen Gesichtspunkt aus sucht Walker [25] das Problem anzugreifen. Er zeigt, daß in einem Gas, daß aus neutralen Molekülen, sowie positiven und negativen Ionen besteht, und in dem das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten als geltend angenommen wird, unter dem Einfluß eines äußeren auf die Ionen wirkenden Kraftfeldes die Dichte der Moleküle wie auch die der Ionen räumlich periodisch variiert. Wir wollen gleich den allgemeinen, bei Walker an zweiter Stelle betrachteten Fall behandeln, daß in dem Gas ein elektrischer Strom fließt; die folgenden Gleichungen sollen sich ferner auf den stationären Zustand beziehen, in dem die Anzahl der neugebildeten Ionen gleich ist der Anzahl der durch Rekombination verschwindenden.

Die Ionen sollen die Masse m und die Ladung e haben. u_1 und u_2 seien die Geschwindigkeiten der Ionen, χ das Potential des Kraftfeldes; dann folgt aus dem Maxwellschen Verteilungsgesetz für die Ionendichten ϱ_1 und ϱ_2

$$\varrho_{1,2} = m \cdot N_{1,2} e^{-h \frac{m u_{1,2}^2}{2} + eh\chi} \quad (N_1 \text{ und } N_2 \text{ Konstante})$$

und außerdem aus den hydrodynamischen Gleichungen für den stationären Zustand

$$\varrho_1 u_1 = B_1 = \text{const}; \quad \varrho_2 u_2 = B_2 = \text{const}.$$

Der durch das Gas fließende Strom ist dann

$$i = \frac{e}{m} (\varrho_1 u_1 - \varrho_2 u_2) = \frac{e}{m} (B_1 - B_2).$$

Die Gleichungen für die Dichten kann man, wenn u_1 und u_2 klein gegen die Schallgeschwindigkeit $1/\sqrt{hm}$ sind, in der Form schreiben

$$\varrho_{1 \cdot 2} = m N_{1,2} e^{\mp eh\chi} \left\{ 1 - \frac{hm}{2} \frac{B_{1,2}^2}{N_{1,2}^2 m^2} e^{\pm 2eh\chi} \right\}$$

und erhält dann aus der bekannten Potentialgleichung

$$\frac{d^2\chi}{dx^2} = -4\pi \frac{e}{m} (\varrho_1 - \varrho_2),$$

die folgende Differentialgleichung für χ:

$$\frac{1}{4\pi e} \frac{d^2\chi}{dx^2} = \left(N_2 + \frac{h}{2m} \frac{B_1^2}{N_1}\right) e^{ch\chi} - \left(N_1 + \frac{h}{2m} \frac{B_2^2}{N_2}\right) e^{-ch\chi},$$

deren Lösung die Form hat

$$\cos \text{hyp} \frac{eh\chi + \alpha}{2} = 1 : \sin (\lambda x + \beta x).$$

Da nun die Dichte der elektrischen Volumladung proportional mit cos hyp $(eh\chi + \alpha)$ ist, so ergibt sich ein periodischer Verlauf für sie. Unter der Annahme $B_1 = -B_2$ wird endlich noch eine recht komplizierte Formel abgeleitet, die den Schichtabstand mit Druck- und Stromstärke verbindet und die Versuchsresultate recht gut wiedergibt.

Der Hauptmangel dieser Theorie liegt wohl, wie leicht ersichtlich, in der Annahme, daß die Stromkomponenten $\varrho_1 u_1$ und $\varrho_2 u_2$ für sich konstant sind, wie sich dies aus der gewöhnlichen Kontinuitätsgleichung der Hydrodynamik ergibt; es wird eben angenommen, daß bei der Strömung die Anzahl der negativen und positiven Teilchen erhalten bleibt, und nicht berücksichtigt, daß nicht

$$-\frac{d}{dx}(u_1 \varrho_1) = \frac{d}{dx}(u_2 \varrho_2) = 0$$

ist, sondern daß diese Ausdrücke gleich $q - \alpha n_1 n_2$ zu setzen sind. Der von Jeans angesetzte stationäre Zustand, definiert durch $q - \alpha n_1 n_2 = 0$ gilt eben nur für unendlich schwache Ströme; für den Fall, daß im Gas kein Strom fließt $(u_1 = u_2 = 0)$, wie er im ersten dem hier besprochenen ganz analogen Teil der Arbeit durchgeführt wird, ergibt sich die jedenfalls neue und interessante Tatsache, daß die Dichte der Ionen und der Moleküle periodisch schwankt.

Zum Schluß sei noch eine Arbeit von Riecke [9] besprochen, die wieder von ganz anderen und bisher neuen Annahmen ausgeht. Wie der Verfasser selbst am Schlusse seiner Arbeit bemerkt, ist es eine wesentliche Lücke dieser Theorie, „daß sie keine Rücksicht nimmt auf die Bildung und Zersetzung der neutralen Moleküle im Innern der Röhre“. Es ist ihr also im wesentlichen genau derselbe Vorwurf zu machen wie der Theorie von Walker. Doch ist durch die elektrodynamische Wechselwirkung der bewegten Teilchen ein bisher noch nicht berücksichtigtes Moment für die Vorgänge in ionisierten Gasen eingeführt, das sicher der Beachtung wert ist; ob freilich bei der geringen Dichte und namentlich der relativ kleinen Geschwindigkeit der bewegten Teilchen die Wirkung dieser neueingeführten Kräfte

gegenüber der Wirkung der rein elektrostatischen und der Diffusionskräfte eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt, scheint mir noch der weiteren Untersuchung zu bedürfen.

Die Voraussetzungen dieser Theorie sind die folgenden: In einem homogenen elektrischen Felde F bewegen sich gleichartige Teilchen mit der Masse μ und der Ladung ε in Richtung der Kraftlinien, unter dem Einfluß dreier Kräfte, nämlich der Feldkraft F, einer der Geschwindigkeit u proportionalen Reibungskraft ϱu und endlich einer auf jedes Teilchen wirkenden elektrodynamischen Kraft X, hervorgerufen durch die Bewegung der in der Umgebung des betrachteten befindlichen anderen Teilchen.

Die Bewegungsgleichung eines solchen lautet dann:

$$\mu \frac{du}{dt} = \varepsilon F + X - \varrho u. \tag{1}$$

Für die elektrodynamische Kraft Σ zwischen zwei Teilchen ε_1 und ε_2 wird das Gesetz von **Clausius** angesetzt, nach welchem diese Kraft gegeben ist durch

$$\frac{1}{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \cdot \Sigma = -\frac{d\Psi}{dx} + k \frac{d\Psi}{dx} u_1 u - k \frac{d}{dt}(u_1 \Psi), \tag{2}$$

wobei Ψ eine Funktion der Entfernung beider Teilchen ist, die für größere Werte dieser Entfernung übergeht in $\frac{1}{r}$.

Für die Gesamtwirkung X aller Teilchen auf ein bestimmtes, dessen Bewegung betrachtet werden soll, findet man durch Summation der Einzelwirkungen

$$X = -P\varepsilon(1 - ku^2)\frac{d\eta}{dx} + Qk\varepsilon\eta\frac{du^2}{dx} - Rk\varepsilon\eta\frac{d^3u^2}{dx^3}. \tag{3}$$

Dabei ist η die Ladungsdichte in der Umgebung des betrachteten Teilchens, PQR sind Konstanten, die von den Parametern der Funktion Ψ abhängen. Durch Substitution dieses Ausdruckes (3) in Gleichung (1) folgt dann die gesuchte Differentialgleichung für die Geschwindigkeit u. Es wird nun für das Folgende die Annahme gemacht, daß diese Geschwindigkeit räumlich wenig variiert; für ein Gebiet der Strömung, indem diese Annahme erfüllt ist, kann man setzen $u = u_0 + \mathfrak{u}$ und nun die erste und höhere Potenzen von $\frac{\mathfrak{u}}{u_0}$ gegen 1 vernachlässigen. Man erhält dadurch eine praktikable Differentialgleichung für $\mathfrak{u}$, wenn man endlich noch den Strom i einführt durch die Kontinuitätsbedingung $\eta = \frac{i}{u}$.

Das Integral dieser Gleichung ($p_1 q$ sind Konstanten):

$$\frac{d^3 \mathfrak{u}}{dx^3} + p\frac{d\mathfrak{u}}{dx} + q\left(\mathfrak{u} + u_0 - \frac{\varepsilon F}{\varrho}\right) = 0$$

kann auf die Form gebracht werden,

$$\mathfrak{u} + u_0 = u = \frac{\varepsilon F}{\varrho}\left\{1 - e^{a(x - x_0)}\right\} + u_0 e^{-a(x - x_0)} + a \cdot e^{\frac{a}{2}(x - x_0)} \sin \varkappa\beta(x - x_0),$$

wobei $x = x_0$ der Punkt der Strömung ist, von dem aus die Geschwindigkeit als nahezu konstant angenommen wurde.

Es folgt also, daß der Ausdruck für u ein periodisches Glied enthält; da $\eta = \frac{i}{u}$, so ist natürlich auch die Dichte η periodisch verteilt. Eine genauere Diskussion ergibt, daß die Wellenlänge des periodischen Gliedes mit wachsendem μ und ϱ ab-, mit wachsendem η_0 dagegen zunimmt.

Um diese Betrachtungen nun auf die Vorgänge in einem Vakuumrohr anwenden zu können, in dem nicht nur eine Art von Teilchen strömt, sondern sich positive und negative Teilchen in entgegengesetzten Richtungen bewegen, wird zunächst angenommen, daß die Bewegung der beiden Arten unabhängig voneinander vor sich geht. Dann ist auf jede Art die obige Betrachtung anwendbar; die Superposition der positiven und negativen Dichteverteilung gibt ein periodisches Schwanken der Gesamtdichte. Bei Berücksichtigung der wechelseitigen Wirkung beider Ionenarten läßt sich nun weiter zeigen, daß der periodische Charakter der Dichteverteilung im wesentlichen nicht geändert wird; ebenso bleibt die Periodizität — und nur auf den Nachweis, daß die Lösung überhaupt periodisch ist, soll es hier zunächst ankommen — bestehen, wenn man nun auch die Homogenität des Feldes fallen läßt und es aus einem konstanten und einem infolge der periodisch verteilten freien Ladungen ebenfalls periodischen Glied sich zusammengesetzt denkt.

An letzter Stelle sei noch eine kurze theoretische Notiz von Wiener erwähnt, die sich in der mehrfach zitierten Arbeit von Wehner [57] vorfindet. Es handelt sich dabei zwar nicht wie in den bisher besprochenen Fällen um eine allgemeine Theorie der Schichtung, sondern nur darum, auf Grund der Thomson-Starkschen Vorstellungen einen Ausdruck für das Schichtpotential zu geben. Aus der Bewegungsgleichung eines Elektrons

$$m \cdot \frac{dv}{dt} = \varepsilon \frac{dV}{dx} - k'p$$

worin $k'p$ ein der Anzahl der Zusammenstöße, also dem Druck p proportionales Reibungsglied ist, ergibt sich durch Integration über eine Schicht von der Länge l

$$\frac{m}{2}(v^2 - v^2_0) = \varepsilon (V - V_0) - k'pl. \qquad (1)$$

$V - V_0 = V_e$ ist das Schichtpotential; das Glied

$$\frac{m}{2}(v^2 - v^2_0)$$

läßt sich einfach deuten als die kinetische Energie, die bei einem mit Ionisation verbundenen Stoß verbraucht wird. Es ist also dieses Glied gleich der Ionisierungsenergie, oder wenn man die Ionisierungsspannung einführt, gleich εV_γ. Man kann also (1) in der Form schreiben

$$\varepsilon V_\gamma = \varepsilon V_e - k'pl$$

oder da nach dem Gesetz von Goldstein $l = c'p^m$

$$\varepsilon V_\gamma = \varepsilon V_e - k'c \cdot p^{1-m} = \varepsilon V_e - C \cdot p^{1-m}.$$

Durch direkte Beobachtung kann V_e und der Exponent m erhalten werden; aus mehreren Beobachtungen bei verschiedenen Drucken ergibt sich dann durch Elimination von C die Ionisierungsspannung V_γ. Zur Beurteilung dieser Formel, die jedenfalls zeigt, wie sich die oben besprochenen Vorstellungen zu einer analytischen Behandlung mancher mit der Schichtung zusammenhängender Einzelfragen verwenden lassen, und die so auch als eine indirekte Bestätigung der entwickelten Ideen dienen kann, sei noch erwähnt, daß sich auf diese Weise für die Ionisierungsspannung in Wasserstoff der Wert von etwa 6 Volt ergab, was mit anderweitig von Stark, Wilson, Townsend u. a. erhaltenen Werten recht gut übereinstimmt.

Aus dem vorliegenden Versuch, unsere experimentelle und theoretische Kenntnis der geschichteten Entladung zusammenfassend darzustellen, kann man im allgemeinen wohl entnehmen, daß wir über die Vorgänge, welche die Erscheinung der Schichtung bedingen, nun im klaren sind, und daß unsere physikalische Vorstellung, abgesehen von einzelnen Punkten (wie z. B. die über die Rolle der Entladungsstrahlen oder der Rohrwandungen), im ganzen eine befriedigende Erklärung zu geben vermag. Wenn es auch gelungen ist, einfache Fälle zu konstruieren, die eine analytische Behandlung zulassen und zu der Schichtung analogen Erscheinungen führen, stehen einer mathematischen Darstellung der allgemeinen Vorstellungen bis jetzt noch ungelöste Schwierigkeiten im Wege. Auch in rein experimenteller Beziehung sind in

manchen wichtigen Punkten Differenzen zwischen den Resultaten der verschiedenen Beobachter vorhanden, die noch behoben werden müssen. Doch wird es zunächst wohl Aufgabe weiterer Forschung sein, die Grundlagen der Theorie, wie den Vorgang von Ionisation und Rekombination, die den Elektronen und Atomionen einerseits, den trägen Molionen andererseits zukommende Rolle usw. systematisch zu untersuchen. Dann erst kann man hoffen, von diesen Grundvorstellungen ausgehend, eine befriedigende analytische Theorie der Schichtung geben zu können; insbesondere wird es Aufgabe einer solchen Theorie sein müssen, die bisher noch unbekannten Umstände klarzulegen, welche ein stationäres Bestehen der Schichtung nur in einem engbegrenzten Druck-Strombereich zulassen und nicht in dem ganzen Gebiet, in welchem Stoßionisation durch die positiven und negativen Ionen in hinreichendem Maße möglich ist; denn gerade über diesen Punkt sagen die heute vorhandenen allgemeinen Theorien nichts aus.

Würzburg, Oktober 1910.

(Eingegangen 28. Oktober 1910.)

Photochemische Vorgänge in Gasen.

Von **Alfred Coehn.**

Inhaltsübersicht: Einleitung. I. Die Abhandlung von Bunsen und Roscoe und die sich anschließenden Arbeiten: A. Der photochemische Effekt; B. Die photochemische Induktion: 1. Die Tatsachen, 2. Die Ursache der Induktion, 3. Induktion und Nebelkernbildung; C. Die photochemische Extinktion. — II. Die Reaktionsgeschwindigkeit: A. Der unimolekulare Verlauf der Reaktionen; B. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit; C. „Sensibilisierung"; D. Die Intensitäts- und Absorptionsauffassung. — III. Das photochemische Gleichgewicht in Gasen: A. Bisher in Betracht kommende Fälle: 1. Die Ozonbildung und Zersetzung, 2. Die Ammoniakzersetzung, 3. Zersetzung von Stickoxyden, 4. Andere qualitative Angaben, 5. Quantitative Feststellung eines photochemischen Gleichgewichts am Schwefeltrioxyd, 6. Das Lichtgleichgewicht des Chlorwasserstoffs, 7. Das Lichtgleichgewicht des Phosgens, 8. Das Lichtgleichgewicht, Knallgas-Wasserdampf; B. Photochemisches Gleichgewicht und Lichtstärke; C. Photochemisches Gleichgewicht und Temperatur; D. Thermische und photochemische Gleichgewichte.

Helmholtz[1]) hat in seiner Abhandlung „Über die Erhaltung der

1) H. v. Helmholtz 1847, S. 25. Ostwalds Klassiker Nr. 1.

Kraft" zweierlei Arten von chemischen Wirkungen des Lichtes unterschieden: „Diejenigen, bei welchen das Licht nur den Anstoß zur Tätigkeit der chemischen Verwandtschaft gibt, ähnlich den katalytisch wirkenden Körpern und zweitens diejenigen, wo es den chemischen Verwandtschaften entgegenwirkt." Als Beispiel für die erste Gruppe nennt Helmholtz die Wirkung auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff, für die zweite die Zersetzung der Silbersalze und die Einwirkung auf grüne Pflanzenteile. Indem die im Werden begriffene theoretische Photochemie diese Einteilung ihres Stoffes annimmt, erwachsen ihr zwei verschiedene Aufgaben. Gegenüber den Reaktionen erster Art, bei welchen das Licht lediglich einen beschleunigten Ablauf zu einem Endzustande bewirkt, welcher mit dem Dunkelgleichgewicht des Systems zusammenfällt, erhebt sich die Frage, ob das Licht nur die Geschwindigkeit der Dunkelreaktion auf ihrem unveränderten Wege, oder ob es diesen Weg selbst und damit den gesamten Reaktionsmechanismus ändert. Vom Standpunkt der Atomistik wäre darnach zu entscheiden, ob das Licht nur Reaktionswiderstände für die auch im Dunkeln wirkenden Molekülarten beseitigt oder ob — z. B. durch Dissoziation oder Assoziation — die im Licht reagierenden Molekülarten andere sind als im Dunkeln. Die Aufgabe gegenüber der zweiten Klasse von Lichtreaktionen ist die Festlegung des neuen im Lichte sich einstellenden Zustandes in seiner Abhängigkeit von den in Betracht kommenden Faktoren, Lichtstärke, Temperatur usw. und die Ermittelung der vom Lichte bei der Zustandsänderung geleisteten Arbeit.

Über diese Feststellung der nach Möglichkeit isolierten photochemischen Tatsachen hinaus erhebt sich dann die Aufgabe ihrer Verknüpfung mit anderen Erscheinungsgebieten. Vom Standpunkte der elektromagnetischen Lichttheorie würde es sich um die Aufsuchung von Beziehungen photochemischer zu elektrochemischen Vorgängen handeln, vom Standpunkte der Elektronentheorie aus um die Heranziehung des photoelektrischen Effekts und anderer als Elektronenvorgänge erkannter Erscheinungen zur Aufklärung der photochemischen Vorgänge.

In dieser letzten — aussichtsvollsten — Richtung der Forschung werden vornehmlich die photochemischen Vorgänge in Gasen heranzuziehen sein. Es sollen daher als Material für weitergehende Betrachtungen im folgenden die an photochemischen Reaktionen in Gasen bekannt gewordenen Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten zusammenfassend dargestellt werden.

I. Die Abhandlung von Bunsen und Roscoe und die sich anschließenden Arbeiten.

Bis vor kurzem konnte die Abhandlungsreihe von Bunsen und Roscoe „Photochemische Untersuchungen“ als die klassische Zusammenfassung nahezu unseres gesamten Wissensbestandes von dem zu behandelnden Gegenstande gelten. Die neuere Forschung hat jedoch gegen fast jede der Folgerungen, die Bunsen und Roscoe aus ihren bewundernswerten Experimentaluntersuchungen gezogen haben, Einwände erheben müssen.

An der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor im Lichte wurden von Bunsen und Roscoe behandelt: 1. Die Maßbestimmungen für den photochemischen Effekt in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, 2. Die photochemische Induktion, 3. Die photochemische Extinktion.

A. Der photochemische Effekt.

Der photochemische Effekt wurde in dem Chlorknallgasaktinometer von Bunsen und Roscoe durch die Abnahme gemessen, welche ein unter konstantem Druck befindliches Volumen des Wasserstoffchlorgemisches dadurch erfährt, daß die im Licht entstandene Salzsäure von Wasser aufgenommen wird. Es fand sich, daß — nach erreichter Konstanz der Wirkung — der Effekt gleich dem Produkte aus Lichtstärke und Zeit war: $It =$ const. Dieser denkbar einfachste Fall einer Reaktion, daß nämlich die umgesetzte Menge direkt proportional der Zeit ist, tritt natürlich nur unter den besonderen Verhältnissen der angewandten Versuchsanordnung auf. Es sind hier die dafür erforderlichen zwei Bedingungen erfüllt, daß das Reaktionsprodukt sofort bei seiner Entstehung aus dem Gemisch entfernt wird und daß die Konzentration erhalten bleibt, indem das im Indikatorrohr vorrückende Wasser den Raum des verschwundenen Wasserstoffs und Chlors einnimmt. Treffen diese Bedingungen nicht zu, so findet sich das Bunsen-Roscoesche Gesetz $It =$ const wohl erfüllt, wenn man verschiedene Lichtstärken auf gleiche Anfangskonzentrationen während gleicher Zeiten einwirken läßt, natürlich aber nicht mehr, wenn man die Wirkung gleicher Lichtstärken für verschieden lange Zeiten mißt.

Beiläufig sei bemerkt, daß Bunsen und Roscoe das Gesetz $It =$ const auch am belichteten Chlorsilberpapier zutreffend fanden. Den Bedingungen dafür ist hier dadurch genügt, daß das im belichteten System entstehende Chlor durch Bindung an das im Überschuß vorhandene Silbernitrat entfernt wird. Komplizierter ist der Vorgang an Brom-

silbergelatineplatten, wo denn auch an die Stelle des einfachen Bunsen-Roscoeschen das Schwarzschildsche Gesetz $It^p =$ const tritt.

B. Die photochemische Induktion.

1. Die Tatsachen.

Bereits Draper, der als der erste die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor im Lichte zu Messungen der Lichtstärke zu benutzen versuchte, hatte bemerkt, daß das unbestrahlte Gas nicht sofort bei Beginn der Bestrahlung sich zu verbinden beginnt, daß dieser Vorgang vielmehr zunimmt, bis er einen konstant bleibenden Wert erreicht. Bunsen und Roscoe nannten diese Anfangszeit die Induktionsperiode. Sie fanden „die Zeitdauer, bis zu welcher die ersten Spuren der photochemischen Induktion bemerkbar werden und bis zu welcher das Maximum derselben (d. i. die konstant bleibende Wirkung) eintritt, je nach den Umständen sehr verschieden". Die bemerkenswertesten Gesetzmäßigkeiten der Erscheinung waren, „daß die photochemische Induktion um so mehr verzögert wird, je länger unter ganz gleichen Umständen die durchstrahlte Gassäule ist", „daß die Zunahme der Induktion in einem allmählich wachsenden Verhältnis fortschreitet, ein Maximum erreicht und dann wieder allmählich langsamer wird" und „daß der unter dem Einflusse des Lichtes aufgehobene Verbindungswiderstand sich im Dunkeln von selbst wieder herstellt". Den stärksten Einfluß üben Spuren bestimmter Zusätze aus. Ein Überschuß von 0,003 Volumteilen Wasserstoff über die dem Chlor äquivalente Menge läßt die Zeit bis zur Erreichung des Induktionsmaximums unverändert, setzt dieses selbst aber von 100 auf 37,8 herab. Gering ist der Einfluß eines Überschusses von Chlor. Am auffallendsten zeigt sich die Wirkung von Spuren beigemengten Sauerstoffs. Ein Zusatz von 0,005 Sauerstoff zum Gasgemisch setzte das Induktionsmaximum von 100 auf 9,7 und ein solcher von 0,013 von 100 auf 2,7 herab. Für die Zeit aber bis zur Erreichung des Maximums glauben Bunsen und Roscoe aus ihren Versuchen ableiten zu dürfen, daß sie durch Sauerstoffzusatz verkürzt wird. Darnach würde also Sauerstoffzusatz die konstante Wirkung verringern, ihren Eintritt aber beschleunigen. Dieses merkwürdige und einer Deutung widerstrebende Resultat wird von Burgess und Chapman [1]) an eigenen Versuchen in der Hauptsache bestätigt, nämlich darin, daß Sauerstoff, welcher die „Empfindlichkeit" des Gasgemisches, d. i. die Vereinigung

1) Burgess u. Chapman, Journ. of the Chem. Soc. **39**, II, 1399, 1906.

in der Zeiteinheit nach erreichter Konstanz, stark herabsetzt, wider Erwarten die Zeit bis zum Eintritt dieser Konstanz nicht verlängert.

Den entgegengesetzten Schluß für die Wirkung des Sauerstoffzusatzes ziehen Luther und Goldberg[1]), indem sie das Zahlenmaterial von Bunsen und Roscoe unverändert benutzen, aber anders deuten. Sie versuchen den Vorgang der Induktion auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückzuführen, dessen allmähliche Bindung dem Eintritt der konstant bleibenden Wirkung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff vorhergehen müsse. Bei Zusatz des — ohnehin im elektrolytischen Wasserstoffchlorgemisch immer in Spuren vorhandenen Sauerstoffs — sei dessen Überschuß gleich so stark, daß er während der von Bunsen und Roscoe verwendeten Versuchsdauern konstant erscheine. In der Tat zeigen die Zahlen von Bunsen und Roscoe eine sofort einsetzende, sehr kleine, aber während der Versuchsdauer konstante Wirkung. Die wirkliche Konstanz, die dann immer den gleichen Wert zeigen muß, würde erst nach sehr viel längerer Zeit, nämlich nach der erfolgten vollständigen Bindung des Sauerstoffs, sich einstellen. Es wäre von Interesse, über größere Zeiträume ausgedehnte Versuche mit Sauerstoffzusatz durchzuführen.

In der Annahme, daß die Verunreinigung während der Induktionszeit verbraucht werden müsse, tritt der Unterschied in der Auffassung des Induktionsvorganges der neueren gegenüber den älteren Arbeiten zutage. Die älteren sprechen nach dem Vorgange von Bunsen und Roscoe nur von einer „katalytischen Verzögerung" des eigentlichen Vorganges, sei es infolge bloßer Anwesenheit des Katalysators, wie Bunsen und Roscoe selbst annehmen, sei es durch die Bildung von leicht wieder zerfallenden Zwischenkörpern, wie es E. Pringsheim[2]) annehmbar zu machen sucht. Die neueren Arbeiten dagegen stehen auf dem von van't Hoff vertretenen Standpunkt, welcher betont, daß bei einfachen chemischen Reaktionen eine Induktionsperiode niemals zu erwarten sei. Sie kann nur von Verunreinigungen herrühren, welche die Verbindung hindern und die selbst erst durch das Licht zerstört werden müssen.

2. Die Ursache der Induktion.

Es fragt sich nun, welche Verunreinigung in dem sorgfältigst gereinigten Wasserstoffchlorgemisch das wirksame, während der Induktionsperiode zu verbrauchende und daher den Eintritt der Hauptreak-

1) R. Luther u. E. Goldberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 43, 1906.
2) E. Pringsheim, Wied. Ann. **32**, 384, 1887.

tion verzögernde Agens ist. Die genauere Untersuchung des elektrolytisch hergestellten Gasgemisches zeigte[1]), daß Bunsen und Roscoe in allen Fällen Spuren von Sauerstoff in ihrem Gas gehabt haben müssen. Luther und Goldberg[2]) führen nun ganz allgemein die bei Photochlorierungen, und zwar nur bei diesen — Brom ergibt nichts Entsprechendes — sich zeigende Induktionsperiode auf den anwesenden Sauerstoff zurück. Die Wiederherstellung des inaktiven Zustandes im Dunkeln, die „Deduktion" eines induzierten Gasgemenges wäre dann durch allmählichen Neuhinzutritt von Sauerstoff (infolge der Einwirkung von Chlor auf Wasser, Nachdiffusion aus tieferliegenden Gasschichten, Eindringen durch Schliffe und Hähne usw.) zu erklären.

Durch welche spezielle Reaktion der Verbrauch des Sauerstoffs während der Induktionszeit erfolgt, bleibt offen. Daß es sich nicht um unterchlorige Säure handeln kann, zeigen Versuche von Mellor[3]), welcher durch Beimischen von $HClO$ bezw. Cl_2O zum Wasserstoffchlorgemisch keine Verkürzung der Induktionsperiode erzielte. Luther und Goldberg halten es für möglich, daß das unbekannte Chloroxyd ClO der fragliche Zwischenkörper sein könne.

So einleuchtend die Ausführungen von Luther und Goldberg sind, wird durch sie doch das Problem nicht erledigt.

Die Folge lehrte, daß auch in völlig sauerstofffreiem Chlorknallgas die Erscheinung der Induktion sich auffinden, vernichten und wiederherstellen läßt. Es gelang das in einer ausgedehnten Untersuchung von Burgess und Chapman[4]).

Den Ausgangspunkt bildete die oben erwähnte Ansicht von van't Hoff, nach welcher es sich bei der Induktion nicht um einen besonderen Zustand der reagierenden Stoffe handelt, auf dessen Abklingen im Licht gewisse Stoffe katalytisch verzögernd einwirken können, sondern um eine materielle Verunreinigung, die vor dem Einsetzen des eigentlichen konstanten Vorganges entfernt werden muß.

Diese Verunreinigung kann dem Wasserstoff beigemengt sein oder dem Chlor oder dem Wasser. Bunsen und Roscoe hatten Wasserstoff bestrahlt und ihn mit unbestrahltem Chlor, sodann Chlor und dieses mit unbestrahltem Wasserstoff zusammengebracht. Es war ihnen aber nicht gelungen, dadurch die Induktionsperiode zu verkürzen. Sie schlossen also, daß der dazu führende Vorgang nur während der Ein-

1) J. Mellor, Trans. Chem. Soc. **79**, 225, 1901; **81**, 1288, 1902.
2) l. c.
3) Mellor, Trans. Chem. Soc. **81**, 1292, 1902.
4) Burgess u. Chapman, Journ. of the Chem. Soc. **89**, II, 1399, 1906.

wirkung der Bestrahlung auf die beiden Komponenten wirksam ist. Dieser Schluß stand im Gegensatz zu dem früheren Ergebnis von Draper[1]), demzufolge längere Zeit bestrahltes Chlor, dem er einen allotropen Zustand zuschreibt, sich ohne Induktionsperiode mit Wasserstoff verbindet. Bevan[2]) klärte den Widerspruch auf, indem er zeigte, daß Bunsen und Roscoe ihr durch Bestrahlung aktiv gewordenes Chlor dadurch wieder unwirksam machten, daß sie es durch Wasser streichen ließen. In der Tat gelang später der Nachweis, daß die schädigende Verunreinigung nicht nur dem Chlor, sondern auch dem Wasser beigemischt sein könne.

Das durch Bestrahlung aktiv gewordene Chlorknallgasgemisch verliert nach Bunsen und Roscoe diese Eigenschaft beim Stehen im Dunkeln wieder: es zeigt eine Deduktionsperiode. Es entspricht das ihrer Anschauung, daß „der unter dem Einflusse der Lichtbestrahlung aufgehobene Verbindungswiderstand sich im Dunkeln von selbst wiederherstellt", steht aber nicht im Einklange mit der Annahme, daß durch die anfängliche Lichtwirkung eine Verunreinigung durch Eintritt in eine Verbindung entfernt wird — man müßte denn gerade die Annahme machen wollen, daß diese Verbindung im Dunkeln wieder zerfällt. In der Tat konnten Burgess und Chapman zeigen, daß der Befund von Bunsen und Roscoe nur für Glasgefäße zutrifft, aus deren adsorbierter Oberflächenschicht die Verunreinigung nach ihrer Entfernung aus dem Gasraum nachdiffundieren kann, nicht aber für Quarzgefäße: in solchen konnte das einmal aktivierte Gas acht Tage lang im Dunkeln aufbewahrt werden, ohne daß seine Aktivität herabgesetzt worden wäre. Daß in Glasgefäßen die inaktivierende Verunreinigung aus der adsorbierten Wasserschicht abgegeben wird, kann man auch ohne Unterbrechung der Belichtung nachweisen: wird das Gefäß, in welchem Gas durch Bestrahlen ans Ende der Induktionsperiode gelangt ist, geschüttelt, so wird das Gas wieder inaktiv. Die Verhältnisse ändern sich nicht, wenn an Stelle des Wassers im Aktinometer verschiedene Salzlösungen verwendet werden. Alle Flüssigkeiten aber sind außer durch Bestrahlung noch aktivierbar durch längeres Kochen. Die Kristalle aus einer derart behandelten Lösung — es wurde Chlorbarium verwendet — sind aktiv, d. h. über ihrer Lösung zeigt frisch hergestelltes elektrolytisches Chlorknallgas keine Induktionsperiode; nach einigem Verweilen zwischen Filtrierpapier wurden die Kristalle wieder inaktiv. Wie durch Kochen, so ist die Ver-

1) Draper, Phil. Mag. 25, 9, 1844; 26, 473, 1845.
2) P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. 72, 5, 1903.

unreinigung auch durch Auspumpen zu entfernen. Es stellte sich schließlich heraus, daß als verunreinigende Substanz in erster Linie das in der Laboratoriumsluft überall in Spuren vorhandene Ammoniak in Betracht kommt. Aktive Gemische werden durch eine Spur dieser Substanz inaktiv. Wurde z. B. eine chlorhaltige Chlorkaliumlösung durch Kochen aktiviert, mit einer Spur Ammoniak versetzt, in zwei Teile geteilt und ein Teil ausgepumpt — so zeigte dieser Teil eine Induktionszeit von elf Minuten, während der nicht ausgepumpte eine solche von neun Stunden aufwies. Nähere Prüfung lehrte, daß der Inaktivierungseffekt proportional dem Ammoniakzusatz ist. Die Ursache der Wirkung des Ammoniaks ist aber nicht seine Fähigkeit Chlor zu binden; denn andere Substanzen, die sich mit Chlor verbinden können, wie Alkohol, Äther, Benzol, Schwefeldioxyd, sind unwirksam. Wohl aber bringen organische Substanzen, welche beim Zerfall Ammoniak entwickeln, wie Eiweiß, in vorher aktiven Lösungen eine Induktionsperiode hervor, und zwar wird sie durch die Möglichkeit der Nachlieferung dabei immer länger, während bei Zusatz von Ammoniak selbst mit dessen fortschreitendem Verbrauch die Induktionsperiode verkürzt wird.

Die durch diese Untersuchung gegebene Möglichkeit, nach Belieben induktionsfreie Gasgemische und Lösungen herzustellen, veranlaßte eine Nachprüfung der Ergebnisse von Bunsen und Roscoe bezüglich anderer Zusätze[1]). Der Einfluß eines Überschusses von Wasserstoff und von Chlor konnte nicht bestätigt werden, vorausgesetzt, daß diese Gase frei von Verunreinigungen waren. Dagegen wurde als zutreffend erkannt, daß durch Sauerstoff der konstante Wert für die Lichtwirkung erheblich herabgesetzt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit erweist sich der Menge des anwesenden Sauerstoffs umgekehrt proportional, so daß man durch Extrapolation zu einer unendlich großen Reaktionsgeschwindigkeit des vollkommen sauerstofffreien Gases kommt[2]).

Wie durch Sauerstoff wird eine Herabsetzung des konstanten Wertes bewirkt durch Chlorstickstoff NCl_3 und durch gasförmige Stickoxyde NO und NO_2 [3]). Das Gemeinsame dieser bisher gefundenen Hemmungsmittel ist, daß sie aus Chlorwasserstoff Chlor entwickeln können (im Falle des Chlorstickstoffes würde neben Chlor noch NH_3, $NHCl_2$ oder NH_2Cl entstehen). Es wäre anzunehmen, daß bei dieser Oxydation die dem Chlor durch das Licht zugeführte Energie verbraucht

1) Chapman u. MacMahon, Journ. of the Chem. Soc. **95**, 135, 1909.
2) Ebenda **95**, 959, 1909.
3) Ebenda **95**, 1717, 1909.

wird. In jüngster Zeit[1]) endlich sind Stoffe gefunden worden — Ozon und Chlordioxyd — bei deren Anwesenheit die Bildung von Chlorwasserstoff nahezu vollständig ausbleibt, vermutlich weil die einstrahlende Energie zur Reduktion des hemmenden Körpers verbraucht wird.

Die gesamte Untersuchung über die Induktion hat nach dem Vorstehenden im Gegensatz zu Bunsen und Roscoe zu dem Schlusse geführt, daß man es hier nicht mit einem für den photochemischen Vorgang charakteristischen Verhalten zu tun hat. Aus einer Untersuchung über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor in der Wärme unter Ausschluß von Licht[2]) läßt sich im Gegenteil schließen, daß auch dabei anfängliche Verzögerungserscheinungen auftreten, die durch vorhergehende Belichtung oder Erwärmung aufgehoben werden können. Es wäre für die Erkenntnis des Mechanismus der Verzögerungserscheinungen von Interesse, zu prüfen, ob eine vollständige Analogie dieses Verhaltens und seiner Ursachen im Licht und im Dunkeln vorhanden ist.

3. Induktion und Nebelkernbildung.

Das gewonnene Ergebnis, daß der Induktionsvorgang kein spezifisch photochemischer ist, wird in bemerkenswerter Weise ergänzt durch eine weitere Untersuchung. Im Anschluß an die bekannten Versuche von Wilson hatte Bevan festgestellt, daß die Nebelbildung in feuchtem Chlor bei geringerer Expansion eintritt, wenn das Gas belichtet, als wenn es im Dunkeln ist. Bevan sprach die Vermutung aus, daß die Bildung dieser Kondensationskerne im Licht der primäre Vorgang sei, welcher die photochemische Wirkung zwischen dem Chlor und dem Wasserstoff einleitet. Die Tatsache, daß der Einfluß auf die Nebelbildung erst bei viel stärkerer Belichtung bemerkbar wird, als für eine deutliche photochemische Wirkung erforderlich ist, spricht zwar dagegen, erscheint aber doch nicht als ein entscheidender Einwand. Dagegen liegt es nach den Ergebnissen von Burgess und Chapman nahe, zu untersuchen, ob diejenigen Verunreinigungen, welche den Eintritt des photochemischen Vorgangs verzögern, eine gleiche Wirkung bei der Nebelbildung ausüben. Es wurde also geprüft, ob in Chlor, welches mit Ammoniak versetzt war, die Nebelbildung bei einem anderen Grade der Expansion eintritt als bei chemisch reinem Chlor. Sorgfältige, verschiedentlich variierte Versuche zeigten keinen meßbaren Unterschied. Es wird daraus geschlossen, daß die Wirkung starker Belichtung,

---

1) Ebenda **97**, 845, 1910.

2) H. Sirk, Zeitschr. f. physikal. Chem. **61**, 545, 1908.

welche zu einer Erleichterung der Nebelbildung bei rascher Expansion führt, nichts zu tun hat mit dem schon bei viel geringerer Intensität auftretenden photochemischen Vorgang.

C. Die photochemische Extinktion.

Von den beiden Komponenten des Chlorknallgases wirkt nur das Chlor merklich lichtabsorbierend. Es läßt sich von vornherein nichts darüber aussagen, ob die vom Chlor absorbierte und in Wärme übergeführte Lichtmenge sich ändert, wenn das Chlor im Licht eine chemische Verbindung eingeht, ob also neben der optischen eine photochemische Extinktion existiert. Bunsen und Roscoe waren zur Prüfung dieser Frage so vorgegangen, daß sie den optischen Extinktionskoeffizienten für Chlor allein feststellten, d. i. diejenige Schichtdicke, nach deren Durchstrahlung die Lichtstärke I_0 auf $^1/_{10}$ I_0 herabgesetzt war. Da nun die absorbierte Lichtmenge proportional der Dichtigkeit der absorbierenden Substanz ist[1]), so war mit jener ersten Feststellung auch die Weglänge für ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff gegeben, nach deren Durchstrahlung das Licht auf den zehnten Teil seiner Stärke herabgesetzt war. Bunsen und Roscoe fanden die Strecke kürzer als die so berechnete und nahmen an, daß für den eintretenden photochemischen Vorgang eine besondere Lichtmenge absorbiert würde. Die überzeugendere direkte Messung konnte nicht ausgeführt werden, bei welcher ein Zylinder mit Chlor einmal mit einem indifferenten Gase (etwa Luft), sodann mit Wasserstoff gemischt belichtet worden wäre. Es war ja in letzterem Falle infolge der bei Bunsen und Roscoe stets vorhandenen Induktionsperiode ganz unsicher, wann der eigentliche chemische Vorgang zwischen den Komponenten des Gemisches einsetzte. Nun aber hatte die Untersuchung von Burgess und Chapman die Methode kennen gelehrt, ein Wasserstoffchlorgemisch herzustellen, in welchem ohne jede Induktion sofort bei der Bestrahlung der chemische Prozeß einsetzte. Und bei dem Vergleich der Absorption eines solchen Gemisches mit derjenigen eines Chlorluftgemisches zeigte sich, daß die Absorption innerhalb der — sehr kleinen — Fehlergrenzen gleich war: Es machte sich nur die optische Absorption des Chlors bemerkbar, der Vorgang der Verbindung erforderte keine besondere Lichtmenge. Ähnlich ließ sich für die später zu besprechende Ozonzersetzung im Licht bei Anwesenheit von Chlor[2]) zeigen, daß die

1) Nach K. Angström gilt indessen das Beersche Gesetz im allgemeinen nicht für Gase. Vgl. dazu J. Stark, Physikal. Ztschr. **9**, 892, 1908.

2) F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 591, 1908.

Lichtabsorption nicht größer ist, wenn eine Ozonzersetzung stattfindet, als wenn neben dem Chlor nur reiner Sauerstoff vorhanden ist. Auch hier wurde keine besondere photochemische Extinktion aufgefunden.

Dieses Ergebnis erscheint nicht auffallend, wenn man erwägt, daß hier das Licht lediglich als Katalysator wirkt, d. h. einen von selbst verlaufenden Vorgang nur beschleunigt. Es ist bisher nicht geprüft, aber einleuchtend, daß in solchen Fällen, in welchen das Licht eine Arbeit gegen die chemischen Kräfte leistet, eine besondere photochemische Extinktion sich feststellen lassen wird. Seit kurzem sind verschiedene Beispiele photochemischer Vorgänge erbracht worden, welche die Durchführung einer solchen Untersuchung leicht ermöglichen würden.

II. Die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Vorgänge in Gasen.

A. Der unimolekulare Verlauf der Reaktionen.

Das hier vorliegende Problem ist bereits angedeutet worden. Es handelt sich bei Reaktionen, deren Ablauf durch Licht beschleunigt wird, um die Frage, ob das Licht nur die auf dem gewöhnlichen Reaktionswege vorhandenen Reaktionswiderstände herabsetzt oder ob im Licht andere Reaktionswege als im Dunkeln eingeschlagen werden. Über den Mechanismus eines chemischen Vorganges gibt die chemische Kinetik Auskunft insofern, als sie die Zahl der Moleküle kennen lehrt, die bei dem Umsatz beteiligt sind. Der zeitliche Verlauf der Reaktion ist ein anderer, je nachdem nur eine Molekülart dabei zerfällt, oder zwei, drei usw. Molekülarten miteinander reagieren, d. h. — vom kinetischen Standpunkt — in einem Punkt in zum Umsatz geeigneter Weise zusammentreffen müssen. Im ersten Falle ist die in einem Zeitabschnitt umgewandelte Menge $\frac{dx}{dt}$ proportional der sich umwandelnden Menge $a-x$; also

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x),$$

worin der Proportionalitätsfaktor k_1 die Geschwindigkeit für die Konzentration 1 bedeutet; also angibt, wieviel Mole umgewandelt würden, wenn — durch fortlaufenden Ersatz der verschwundenen Mengen und Fortschaffung der Umsetzungsprodukte — ein Mol in der Volumeneinheit in Umsetzung begriffen bliebe. Reagiert mit der Molekülart von der Ausgangskonzentration a eine zweite mit der Ausgangskonzentration b, so ist die Geschwindigkeit gegeben durch

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x) (b - x)$$

oder, wenn beide in äquivalenten Mengen vorhanden sind, durch

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2;$$

bei dreien entsprechend durch

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)^3.$$

van't Hoff hat nun gezeigt, daß die Ausdrücke für die Geschwindigkeitskonstanten k, welche sich bei der Integration dieser Gleichungen ergeben, nämlich

für die unimolekulare Reaktion $k_1 = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a - x}$

„ „ bimolekulare „ $k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a - x) a}$

„ „ trimolekulare „ $k_3 = \frac{1}{t} \cdot \frac{x (2a - x)}{2a^2 (a - x)^2}$ usw.

so verschieden sind, daß der Reaktionsverlauf nur für einen dieser Ausdrücke einen konstanten k-Wert ergeben kann. Den Nachweis der Konstanz eines der obigen oder eines entsprechenden höheren Ausdrucks bei dem Reaktionsverlauf ergibt also die „Reaktionsordnung".

Bodenstein hat zuerst diese Untersuchung an einer Reaktion durchgeführt, die im Licht und bei erhöhter Temperatur auch im Dunkeln verläuft und in beiden Fällen dieselben Reaktionsprodukte liefert: der Zersetzung des gasförmigen Jodwasserstoffs in Jod und Wasserstoff. Von vornherein läßt sich nichts darüber aussagen, ob der Vorgang, dessen zeitlichen Ablauf wir bei diesem Zerfall messen, ein unimolekularer oder bimolekularer ist:

$$HJ = H + J \quad \text{oder}$$
$$2\,HJ = H_2 + J_2.$$

Im ersten Fall wäre der Zerfall einzelner Jodwasserstoffmoleküle der gemessene Vorgang, während man sich den Zusammentritt der gleichartigen Atome zu Wasserstoff- und Jodmolekülen als momentan verlaufend — in der Messung also nicht erscheinend — zu denken hätte. Im zweiten Falle wäre der Vorgang beim Zusammenstoß zweier Jodwasserstoffmoleküle das Gemessene. Bodenstein fand, daß bei der Zersetzung durch Wärme im Dunkeln nur die Formel für eine Reaktion zweiter Ordnung einen konstanten Wert ergab. Beim Zerfall des Jodwasserstoffes im Licht aber war dies der Fall nur bei Anwendung der Formel für den unimolekularen Verlauf. Diese

Tatsache wurde von Bodenstein so gedeutet, daß die Wirkung des Lichtes nicht darin besteht, den reaktionsfähigen Körper in einen Zustand zu versetzen, in welchem er eine Reaktion in derselben Weise wie ohne Licht, nur erheblich beschleunigt, durchmachen kann — das wäre eine vollkommene Analogie mit einer Temperatursteigerung und müßte zu demselben Resultat führen wie eine solche —, sondern daß die Lichtwirkung dadurch zustande kommt, daß jede genügend starke Summe von Lichtwellen geeigneter Wellenlänge jedes Jodwasserstoffmolekül, das sie trifft, zersetzt.

Während aber allgemein die Anpassung eines Reaktionsverlaufs an den Ausdruck für die zweite und höhere Ordnung auf das Vorhandensein eines entsprechenden Vorganges schließen läßt, ist das bei dem Ausdruck für unimolekulare Reaktionen nicht der Fall. Die den unimolekularen Verlauf vortäuschende Übereinstimmung kann hier auf zwei verschiedene Weisen zustande kommen.

In dem Falle, daß die im Lichte reagierende Substanz starke Absorption aufweist, wird das System optisch inhomogen. Die Lichtstärke nimmt nach dem Innern zu ab und der Geschwindigkeitskoeffizient wird demgemäß eine Funktion des Ortes. Dadurch erscheint, wie zuerst Gros[1]) entwickelt hat und wie sodann von Goldberg[2]), Slator[3]) und von Luther und Weigert[4]) experimentell erwiesen wurde, die Reaktionsordnung herabgesetzt. Das aber kann eben nur bei stark absorbierenden Substanzen der Fall sein und ist auch nur an so beschaffenen Lösungen konstatiert worden. Trotzdem hat Bodenstein neuerdings[5]) für den gasförmigen und zudem farblosen Jodwasserstoff noch in besonderer Untersuchung sicher gestellt, daß dieser Einwand nicht zutrifft. Er hat die mit Jodwasserstoff gefüllten Glasröhren mit weiteren Mänteln aus Glas umgeben und von diesen letzteren einige mit Luft, andere mit Jodwasserstoff gefüllt. Nach längerer gleichzeitiger Belichtung erwies sich die Zersetzung des Jodwasserstoffes in den Innenröhren in beiden Fällen praktisch gleich, so daß also eine irgend erhebliche Absorption des wirksamen Lichtes innerhalb der verwendeten Schichtdicken nicht eintritt. Die Herabsetzung der Reaktionsordnung im Licht ist demnach in diesem Falle durch Absorption nicht zu erklären.

---

1) O. Gros, Zeitschr. f physikal. Chem. **37**, 157, 1901.
2) E. Goldberg, ebd. **41**, 1, 1902.
3) A. Slator, ebd. **45**, 513, 1903.
4) R. Luther und F. Weigert, ebd. **51**, 297; **53**, 395, 1905.
5) M. Bodenstein, ebd. **61**, 447, 1908.

Der Vorgang könnte aber noch auf andere Weise formal einer Reaktion erster Ordnung entsprechen, d. h. mit einer Geschwindigkeit, die proportional der vorhandenen Konzentration ist, ablaufen. Die Gleichungen von van't Hoff gelten nur für homogene Systeme. Für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen hat Nernst[1]) in Erweiterung einer von Noyes und Whitney[2]) für die Auflösungsgeschwindigkeit eines festen Stoffes gegebenen Betrachtung den Weg zur theoretischen Behandlung kennen gelehrt. Nimmt man an, daß sich das Gleichgewicht an der Trennungsschicht zwischen zwei Phasen z. B. fest-flüssig oder fest-gasförmig mit praktisch unendlich großer Geschwindigkeit herstellt, so wird das Tempo der Reaktion lediglich gegeben sein durch die Diffusionsgeschwindigkeit, mit welcher der reagierende Stoff aus der flüssigen oder gasförmigen Phase zu der festen Wand hin nachgeliefert wird. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Größe der Oberfläche O und der Konzentration, d. i., wenn a die Anfangskonzentration bedeutet:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Ist D der Diffusionskoeffizient der Substanz und wird im Innern der flüssigen Phase etwa durch starkes Rühren die Konzentration konstant erhalten, so findet die eigentliche Diffusion nur in einer dünnen, dem festen Stoff adhärierenden Schicht von der bei konstanter Rührgeschwindigkeit konstanten Dicke δ statt, so daß in der Zeit dt die Menge

$$O\,D\,\frac{a - x}{\delta}\,dt$$

zu der Grenze diffundiert, an der die Reaktion mit einer gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit unmeßbar großen Geschwindigkeit abläuft. Der Geschwindigkeitskoeffizient k ist mithin gegeben durch $\frac{D}{\delta}$. Die Erkenntnis also, daß eine Reaktion in jedem Moment proportional der vorhandenen Konzentration abläuft, läßt die Frage offen, ob wir es dabei mit einer Reaktion erster Ordnung im homogenen System oder mit einer nur durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmten Reaktion in einem heterogenen System zu tun haben. In der Tat hat sich diese Übereinstimmung als die Quelle zahlreicher Irrtümer erwiesen und zwar gerade bei klassisch gewordenen Beispielen der Reaktionskinetik in Gasen.

---

1) Nernst, Zeitschr. f. physikal. Chem. **47**, 52, 1904.

2) Noyes und Whitney, Zeitschr. f. physikal. Chem. **23**, 689, 1897.

So hatte van't Hoff festgestellt, daß die Geschwindigkeit des Zerfalls von Arsenwasserstoff in seine Elemente durch den Ausdruck für unimolekulare Reaktionen darstellbar ist, während doch das Molekulargewicht des Arsens im Gaszustande eher eine quadrimolekulare Reaktion erwarten ließ, entsprechend

$$4\,AsH_3 = As_4 + 6\,H_2.$$

Der gefundene unimolekulare Zerfall entsprechend:

$$AsH_3 = As + 3\,H$$

ließ das so deuten, daß der zur Messung gelangende langsame Vorgang in dem Zerfall der einzelnen Arsenwasserstoffmoleküle besteht, während die darauf folgende Vereinigung der gleichartigen freien Wasserstoffatome zu Wasserstoffmolekülen und ebenso die des Arsens unmeßbar rasch erfolgt. Diese Deutung ist zwar plausibel, aber eine Deutung ad hoc, und nicht weiter zu beweisen. Die spätere Untersuchung [1]) der Kinetik dieser Reaktion hat denn auch diesen Deutungsversuch überflüssig gemacht und gelehrt, daß die Reaktion als eine heterogene verläuft.

Es ließ sich zeigen, daß zu Beginn der Reaktion die Glaswand und sodann das abgeschiedene Arsen eine katalysierende Wirkung ausübt; erst nach Bildung einer Arsenschicht verläuft die Zersetzung in regelmäßiger, meßbarer Weise. Der Vorgang findet ausschließlich statt in der von dem festen Stoff adsorbierten Schicht. Nach der Adsorptionsgleichung ist die adsorbierte Menge

$$M = \alpha C^p,$$

worin C die Konzentration im Außenraum und α und p (< 1) Konstanten bedeuten. Die aus dem Gasraum adsorbierten Mengen sind bei niederen Drucken relativ größer als bei höheren. Herrscht also bei höheren Arsenwasserstoff-Konzentrationen einigermaßen Proportionalität zwischen diesen und den adsorbierten Mengen, so daß der Umsatz dann proportional der vorhandenen Konzentration verläuft, so darf das nicht mehr der Fall sein bei kleineren Konzentrationen, wo die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert erscheinen muß. Das ist aber gegenüber Änderungen der Konzentration gerade das Umgekehrte, was sich für eine Reaktion erster Ordnung im homogenen System erwarten läßt. Aus der Zunahme der Zerfallsgeschwindigkeit bei sinkender Arsenwasserstoffkonzentration ließ sich also mit Sicherheit schließen, daß die Reaktion in der adsorbierten Gasschicht erfolgt. Ebendasselbe hat sich

1) A. Stock, E. Echeandia und P. Voigt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 41, 1319, 1903.

für andere eingehender untersuchte Reaktionen ähnlicher Art (Antimonwasserstoff, Selenwasserstoff usw.) nachweisen lassen, so daß es nunmehr nahe liegt, überhaupt zu bezweifeln, ob eine Reaktion erster Ordnung in gasförmigen Zustand mit Sicherheit festgestellt ist. Liegt doch auch gegenüber diesen Reaktionen noch ein anderes Bedenken vor, indem man eigentlich annehmen sollte, da hier nicht, wie bei Vorgängen höherer Ordnung, Zusammenstöße erforderlich sind, daß entweder alle vorhandenen Moleküle gleichzeitig oder daß keines von ihnen zerfallen müßte. Man begegnet allerdings diesem Bedenken mit dem Hinweis, daß in einem Gase sich nicht alle Moleküle in demselben Zustande befinden und daß ihre Temperaturen um einen Mittelwert schwanken. Jedenfalls aber wäre es von Interesse, einen Vorgang im gasförmigen System mit Sicherheit als einen solchen erster Ordnung zu erweisen. Beiläufig sei darauf hingewiesen, daß auch die meisten Reaktionen erster Ordnung in Lösungen nur dadurch als solche erscheinen, daß die aktive Masse des im Überschuß vorhandenen an der Reaktion beteiligten Lösungsmittels konstant bleibt. Der früher unter irrtümlicher Einbeziehung heterogen verlaufender Vorgänge ausgesprochene Satz, daß die chemischen Reaktionen besonders häufig als unimolekulare durch langsamen Zerfall einer einzigen Molekelart verlaufen, dürfte durch sein Gegenteil zu ersetzen sein, daß es schwierig hält, rein unimolekulare Vorgänge aufzufinden.

B. Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

Natürlich ist mit dem Nachweis, daß der Arsenwasserstoffzerfall nicht im Gasraum, sondern in der adsorbierten Schicht verläuft, nicht auch erwiesen, daß die gemessene Geschwindigkeit lediglich diejenige der Diffusion ist. Dafür ist noch Voraussetzung, daß die Zersetzung in der Grenzschicht mit sehr großer Geschwindigkeit verläuft. Kommt aber diese Geschwindigkeit der Reaktion selbst der langsameren der Diffusion nahe, dann ist die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit eben nicht lediglich aus der Diffusionsgeschwindigkeit abzuleiten. Einen Fingerzeig über die Natur des gemessenen Vorgangs — chemische Reaktion oder Diffusionsgeschwindigkeit — gibt der Temperaturkoeffizient.

Die Geschwindigkeit rein chemischer Vorgänge steigt in der Regel bei einer Temperaturerhöhung um 10^0, um 100 bis 200 %. Würden wir statt der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion nur diejenige des Durchganges eines gelösten Stoffes durch eine festhaftende Schicht von konstanter Dicke messen, so müßte der Temperaturkoeffizient der

sehr viel kleinere (20—30 Proz. in mittleren Temperaturgebieten betragende) der Diffusion sein. Nun variiert allerdings mit der Temperatur auch noch die Dicke der Schicht δ. Auch mit Berücksichtigung dieses Umstandes zeigt sich jedoch deutlich [1]) der kleinere Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit bei Vorgängen im heterogenen System. So z. B. bei der katalytischen Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff an einer Platinfläche [2]). In anderen Fällen, so bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffs, ist zwar der Nachweis erbracht worden, daß die Reaktion nur in der vom Antimon adsorbierten Schicht verläuft, der hohe

$$\left(\frac{k_t + 10}{k_t} = \text{ca. } 2\right)$$

Temperaturkoeffizient lehrt aber, daß der zur Messung gelangende Vorgang eine langsam verlaufende chemische Reaktion ist, während der erforderliche physikalische Vorgang, die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts, im Vergleich dazu unmeßbar rasch sich vollzieht.

Eine der auffallendsten Eigenschaften photochemischer Vorgänge besteht nun in dem besonders niedrigen, meist 1,1 bis 1,3 betragenden Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit, den zuerst Goldberg [3]) bei der im Licht erfolgenden Oxydation des Chinins durch Chromsäure auffand [4]). Die folgende Tabelle nach Plotnikow [5]) gibt eine Zusammenstellung bisher gemessener Temperaturkoeffizienten:

Reaktion	Autor	Temperaturkoeffizient pro 10°
Ozon + Cl_2 (als Katalysator) . .	Weigert	1,17
Oxalsäure + $Fe\,Cl_3$	Lemoine	1,02
Styrol → Metastyrol	"	1,34
Oxalsäure + $Hg\,Cl_2$	Eder u. Valenta . .	1,19
Anthrazen	Luther u. Weigert .	1,21
$H_2 + Cl_2$	Bevan	1,21
$2\,HJ + O$	Plotnikow	1,39
Chinin + $Cr\,O_3$	Goldberg	1,04
$SO_2 + O$	Coehn u. Becker . .	1,20
Bromsilbergelatine	Lumière	1,03
	Scheller	1,00
		Mittel 1,16

1) Vgl. E. Brunner, Zeitschr. f. physikal. Chem. **47**, 56, 1904.

2) Bodenstein, Zeitschr. f. physikal. Chem. **46**, 725, 1903.

3) Goldberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. **41**, 1, 1902.

4) Einen Versuch zur theoretischen Begründung des kleinen Temperaturkoeffizienten gibt M. Trautz, Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 169, 1908.

5) Plotnikow, Photochemie. Halle a. S. 1910. S. 115.

Zu bemerken ist, daß die Mehrzahl der Reaktionen in Lösung untersucht ist; um gasförmige Systeme handelt es sich nur beim Ozon, Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd.

Man hat den kleinen Temperaturkoeffizienten mit dem Hinweis deuten wollen, daß photochemische Reaktionen in mehrfacher Hinsicht denselben Charakter zeigen wie Dunkelreaktionen bei sehr hoher Temperatur. Es ist bekannt, daß der Temperatureinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. So findet z. B. Bodenstein für die Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Wärme im Dunkeln die Temperaturkoeffizienten

bei	300^0	1,89
	400^0	1,64
	500^0	1,53.

Danach würde ein kleiner Temperaturkoeffizient nur bei niederer Temperatur darauf deuten, daß der gemessene Vorgang ein Diffusionsvorgang ist. Wenn also beim Antimonwasserstoffzerfall mit dem Temperaturkoeffizienten 2 bei 25^0 der zur Messung gelangende Vorgang sich als chemische Reaktion kennzeichnet, so folgt aus dem kleinen Temperaturkoeffizienten 1,23 des erst bei ca. 300^0 meßbaren Arsenwasserstoffzerfalls allein noch nicht, daß hier der Diffusionsvorgang das Gemessene ist: mit dem starken Temperaturanstieg würde auch der chemische Vorgang den geringeren Temperatureinfluß zeigen.

Es ist nun der kleine Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen herangezogen worden, um sie selbst als Vorgänge im heterogenen System zu charakterisieren.

Weigert[1]) hatte die häufig studierte Reaktion der Bildung des Phosgengases aus Kohlenoxyd und Chlor daraufhin untersucht, ob das Licht hier nur eine katalytische Beschleunigung ausübt oder das Gleichgewicht verschiebt. Sein Ergebnis, daß nur das erstere der Fall ist, ist — wie später gezeigt worden ist[2]) — nicht für alle Wellenlängen zutreffend. Er hat aber feststellen können, daß auf dem Wege zum Gleichgewicht nicht nur der Vorgang der Vereinigung, sondern auch derjenige der Trennung durch sichtbares Licht beschleunigt wird. Bringt man, wie üblich, die Einwirkung des Lichtes in Beziehung zu der optischen Absorption der verschwindenden Stoffe, so erscheint zwar der Vorgang der Vereinigung verständlich, da hier das stark absorbierende Chlor reagiert, nicht aber die Zerlegung, da das Phosgen

1) F. Weigert, Ann. d. Phys. **24**, 243, 1907.
2) A. Coehn und H. Becker, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 130, 1910.

keine merkliche Absorption im sichtbaren Gebiete zeigt. Die Prüfung, ob Einwirkung auf die Lage des Gleichgewichts vorhanden ist, wird aber bei so hoher Temperatur vorgenommen, daß schon erhebliche Mengen von Phosgen durch Wärme zerfallen, also deutliche Mengen von Chlor vorhanden sind. Es wird nun die Annahme gemacht, daß das Chlor dabei eine ähnliche Rolle spielt wie die sensibilisierenden Farbstoffe in einer farbenempfindlichen photographischen Platte. Das stark absorbierende Chlor sensibilisiert das Phosgen für das von diesem selbst nicht absorbierte Licht[1]).

Die spezielle Vorstellung, welche Weigert von diesem Vorgange ausbildet, soll nun die Eigenschaft haben, einerseits den unimolekularen Verlauf photochemischer Vorgänge, andrerseits den kleinen Temperaturkoeffizienten zu erklären. Dies geschieht durch Zurückführung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten auf Diffusionsgeschwindigkeiten.

Es wird dazu angenommen, daß in dem bestrahlten Chlor „irgendwelche neue isolierte Molekülkomplexe" entstehen, ähnlich den Nebelkernen in Gasen, die mit ultraviolettem Licht bestrahlt werden. An der Oberfläche dieser „Reaktionskerne", soll, wie die Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung an den Platinteilchen einer kolloidalen Platinlösung, die eigentliche Reaktion mit sehr großer Geschwindigkeit erfolgen, so daß die zur Messung gelangende Geschwindigkeit der Reaktion nur durch den langsam verlaufenden Vorgang der Diffusion der Reaktionsteilnehmer zum Katalysator hin geregelt wird. Diese Diffusion durch die die Reaktionskerne umgebende Hülle von konstanter Dicke δ erfolgt proportional dem Diffusionskoeffizienten D der Gase und proportional ihrer Konzentration. Ist also π der an der Oberfläche der Reaktionskerne sich herstellende Gleichgewichtsdruck, p der jeweilige Partialdruck und n die Anzahl der vorhandenen Reaktionskerne, so ist die Geschwindigkeit gegeben durch

$$v = \frac{k \cdot D \cdot n}{\delta} (p - \pi),$$

worin k eine Konstante bedeutet.

Eine Stütze schien diese Auffassung zu finden in der früher Seite 585) erwähnten, von Bevan gefundenen Tatsache, daß die Nebelbildung bei der plötzlichen Ausdehnung vom feuchtem Chlor bei einem geringeren Grade der Expansion erfolgt, wenn das Chlor bestrahlt wird, als wenn es im Dunkeln ist. Es ist aber bereits darauf hin-

1) Einen Versuch zur Deutung der Sensibilisierung gibt J. Stark, Physikal. Zeitschr. 9, 898, 1908.

gewiesen worden, daß Burgess und Chapman diese Erscheinung auf ihren Zusammenhang mit den photochemischen Vorgängen geprüft und dabei gefunden haben, daß hemmende Zusätze für den photochemischen Vorgang die Nebelbildung unberührt lassen: sie stellen einen Zusammenhang beider Vorgänge in Abrede. Weigert teilt in einer späteren Arbeit[1]) einen Versuch mit, dessen unzweifelhaftes Gelingen allerdings eine Stütze für die Annahme heterogener Reaktionskerne bilden würde. Er versucht — in der Annahme, daß diese eine elektrische Ladung tragen — sie dadurch zu entfernen, daß er das System in ein elektrisches Feld bringt. Er teilt mit, daß er aus seinen Versuchen, welche bei Anlegung der Spannung geringe aber sprungweise Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit — und zwar Beschleunigung oder Verzögerung (?) — ergeben haben, die Überzeugung gewonnen habe, daß die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes etwas geändert werde. Die ohne Zahlenangaben mitgeteilten Versuche bedürfen wohl noch der Nachprüfung, und ihre eventuelle Bestätigung würde noch die Frage nach anderen Deutungsmöglichkeiten nahe legen.

C. „Sensibilisierung" von photochemischen Vorgängen in Gasen.

Im Anschluß an die Annahme, daß die Wirkung sichtbaren Lichts auf Phosgen, welches doch keine merkliche Absorption dafür besitzt, durch die Anwesenheit des Chlors erfolge, wird untersucht, ob auch andere Reaktionen, auf die sichtbares Licht ohne Einwirkung ist, durch die Beimengung von Chlor dafür empfindlich gemacht werden können.

So verbanden sich Wasserstoff und Sauerstoff, deren Vereinigung durch sichtbares Licht nur außerordentlich wenig katalytisch beschleunigt wird, nach Hinzufügen von Chlor ziemlich rasch. Das ist ein sehr merkwürdiger Versuch: Geringe Mengen von Sauerstoff verhindern, wie wir früher gesehen haben, die sonst leicht eintretende Vereinigung von Wasserstoff und Chlor, dagegen soll Chlor die von selbst nicht vor sich gehende Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff fördern. Man sollte denken, daß dann die geringe Sauerstoffmenge, welche beim Chlorknallgas verzögernd wirkt, sehr rasch in Wasser übergeführt und damit unschädlich gemacht würde.

Ferner werden schweflige Säure und Sauerstoff, deren Überführung in Schwefeltrioxyd nur in dem vom Quarz durchgelassenen Ultra-

1) Weigert, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 591, 1908.

violett erfolgt, wie Coehn und Becker gezeigt haben, nach Zusatz von Chlor ebenfalls durch gewöhnliches Licht vereinigt und zwar, nach Weigert, erheblicher, als sich aus der rein chemischen Wirkung des Chlors (durch Bildung von Sulfurylchlorid und dessen Umsetzung mit dem Wasserdampf) erwarten läßt.

Sehr interessant, aber wie dem Referenten nach eigenen Versuchen scheinen will, sehr dringend der Nachprüfung bedürftig, ist die Angabe, daß auch die Vereinigung von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak durch sichtbares Licht nach Beimengung von Chlor in nachweisbarer Menge erfolgt.

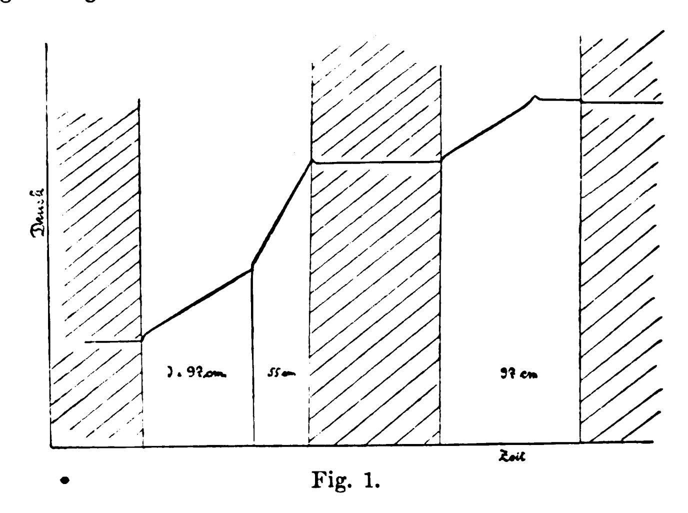


Fig. 1.

Ein Fall von „sensibilisierten Gasreaktionen" ist näher untersucht worden [1], und hat zwar ebensowenig wie die genannten Reaktionen einen zwingenden, andre Deutungen ausschließenden Beweis für die Reaktionskernhypothese erbracht, aber doch ein bemerkenswertes Ergebnis in anderer Richtung zutage gefördert. Der Zerfall des Ozons wird durch sichtbares Licht nicht beschleunigt, wohl aber geschieht dies nach Zusatz von Chlor. Die Geschwindigkeit des Vorganges wurde gemessen durch die Ausdehnung, welche eine bis 4 Proz. Ozon enthaltende, durch einen Schwefelsäurefaden in einer Kapillare abgesperrte Sauerstoffmenge, nach Zusatz von ca. 5 Proz. Chlor, infolge der Reaktion $2O_3 = 3O_2$ erfährt. Den Verlauf zeigt die Fig. 1. Der Druck ist auf der Ordinate, die Zeit auf der Abszisse aufgetragen. Der im

1) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 591, 1908.

Dunkeln (in der Figur schraffiert) konstante Druck stieg beim Belichten zunächst sehr stark, dann nach etwa fünf Minuten gleichmäßig an. Beim Annähern der Lichtquelle (die Entfernung ist in der Figur angegeben) wird der Anstieg der Druck-Zeit-Kurve steiler, beim Verdunkeln wird sie horizontal und beim Wiederbelichten steigt sie in derselben Neigung wie vorher an, bis sie ganz plötzlich horizontal wird und beim Verdunkeln horizontal bleibt. Wenn kein Ozon mehr vorhanden ist, hört die Zersetzung mit einem scharfen Knick auf. Es zeigt sich also, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit völlig unabhängig ist von der Konzentration des Ozons, daß also die Reaktion für das Ozon von der 0ten Ordnung ist[1]).

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit der früher (Seite 595) erwähnten von Weigert gegebenen Diffusionsformel für photochemische Vorgänge, derzufolge die Reaktion nach der ersten Ordnung, also proportional der Konzentration des Ozons verlaufen müßte. Die Reaktionskernhypothese läßt sich denn auch hier nur durch recht künstliche Annahmen aufrecht erhalten.

Dagegen steht mit dem Verlauf der Reaktion die naheliegende Annahme in Einklang, daß sich aus Chlor und Ozon im Licht ein Zwischenkörper bildet, welcher rein chemisch sehr schnell zerfällt, so daß nur die Geschwindigkeit des ersten Vorganges zur Messung gelangt. Da die Chlorkonzentration konstant bleibt, so verläuft die Reaktion mit konstanter Geschwindigkeit. Bei sehr kleinen Ozonkonzentrationen sollte das allerdings nicht mehr der Fall sein, da die stationäre Konzentration des Zwischenkörpers auch von dessen Bildungsgeschwindigkeit und diese von der Ozonkonzentration abhängt.

Änderung der Chlorkonzentration ließ erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei weitem nicht in dem Maße ansteigt, wie die Konzentration des Chlors. Berücksichtigt man aber die Tatsache, daß die

---

1) Die Bemerkung dürfte von Interesse sein, daß man für den Ozonzerfall aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten unter verschiedenen Bedingungen einen dreifach verschiedenen „Reaktionsmechanismus“ hat nachweisen können. Ozon als instabile Substanz zerfällt beim Stehen von selbst und dieser spontane Zerfall erfolgt nach Warburg (Ann. d. Phys. **9**, 1302, 1902) proportional dem Quadrat der Ozonkonzentration, also als Reaktion zweiter Ordnung. Für den Zerfall durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht hat Eva v. Bahr (Ann. d. Phys. **33**, 604, 1910) gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der vorhandenen Ozonmenge, die Reaktion also von der ersten Ordnung ist. Als „sensibilisierte“ photochemische Reaktion im sichtbaren Licht endlich verläuft sie unabhängig von der Ozonkonzentration, ist also 0ter Ordnung.

Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Lichtstärke wächst, so kann man die Reaktion selbst als Photometer benutzen und durch Vorschalten von mit Chlor gefüllten Lichtfiltern dessen Absorption bestimmen. Das Ergebnis ist, daß die photochemische Reaktion lediglich proportional der vom Chlor absorbierten Lichtmenge verläuft.

D. Die Intensitäts- und die Absorptionsauffassung.

Es hat den Anschein, als ob damit eine Entscheidung gegeben sei in der Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit photochemischer Reaktionen in erster Linie vom noch vorhandenen Licht, also von der Lichtintensität in jedem Punkte des bestrahlten Systems, oder vom absorbierten Licht abhängt [1]).

Der ersteren, der „Intensitätsauffassung" trägt die Formulierung von Nernst [2]) Rechnung, derzufolge die Reaktion im Licht nach demselben, durch das Massenwirkungsgesetz gegebenen Schema wie im Dunkeln verläuft. Die Geschwindigkeit einer zu einem Gleichgewicht führenden Reaktion ist gleich der Geschwindigkeit des Vorganges in der einen, vermindert um die Geschwindigkeit des Vorganges in der anderen Richtung:

$$v = k \cdot c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdots - k' c_1'^{n_1'} \cdot c_2'^{n_2'} \cdots,$$

wo die Exponenten die Anzahl Moleküle bezeichnen, mit welchen die in den Konzentrationen c_1, $c_2 \cdots$ auf der einen Seite der Reaktionsgleichung und c_1', $c_2' \cdots$ auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe an der Reaktion teilnehmen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k und k' sind es, die bei Bestrahlung des Systems proportional der Lichtintensität sich ändern. Die Berücksichtigung des Umstandes, daß die Lichtintensität in dem absorbierenden System eine Funktion des Ortes ist, ist in geometrisch einfach gestalteten Gefäßen rechnerisch leicht durchführbar.

Auf der Grundlage dieser Intensitätsauffassung wurde eine Formel für die Geschwindigkeit photochemischer Vorgänge von Gros [3]) abgeleitet. Sie lautet:

$$v = k \frac{c^{n-1} \cdot J_0}{l n m} (m^{ca} - 1),$$

k ist eine Konstante, c die Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes, n die Molekülzahl, mit der dieser Stoff in die Reaktion eingeht (die Reaktionsordnung), J_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, a die

1) Vgl. Chr. Winther, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr. **7**, 66, 1909.

2) Nernst, Lehrb. d. theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 765.

3) Gros, Zeitschr. f. physikal. Chem. **37**, 176, 1901.

Dicke der durchstrahlten Schicht und m die molekulare Transparenz, das ist das Verhältnis des durchgelassenen zum auffallenden Licht für die Konzentration des absorbierenden Stoffes von einem Grammolekül im Liter [1]). Die Formel ergibt sich, indem für die einseitig verlaufende Reaktion nach dem Massenwirkungsgesetz

$$v = k\, c^n$$

gesetzt und sodann berücksichtigt wird, daß k der Lichtintensität proportional ist und diese (unter Voraussetzung der Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes) in der Lösung mit zunehmender Schichtdicke stetig abnimmt.

Die Formel von Gros wurde von Goldberg [2]) an der Oxydation von Chinin durch Chromsäure bestätigt.

Im Gegensatz dazu konnten Luther und Weigert [3]) nach einem Vorschlage von van't Hoff die Ergebnisse ihrer Untersuchung über die Polymerisation gelösten Anthrazens im Licht zu Dianthrazen unter Zugrundelegung der Annahme darstellen, daß die in jedem Augenblicke gebildete Dianthrazenmenge der absorbierten Lichtmenge proportional ist.

Diese „Absorptionsauffassung" führt, wie Goldberg [4]) zeigte, zu der Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k J_0\, q}{v}\,(1 - m^{c\,l}),$$

worin c, J_0, m dieselbe Bedeutung wie in der vorigen Formel haben, q den Querschnitt des Strahlenbündels, v das Volumen des Reaktionsgefäßes und l dessen Dicke darstellen. Hier ist also nicht das Massenwirkungsgesetz angesetzt, sondern den Ausgang der Ableitung bildet — wenn M die Anfangsmenge der im Licht reagierenden Substanz und L die Menge der absorbierten wirksamen Lichtstrahlen ist — die Annahme

$$-\frac{dM}{dt} = k\,\frac{dL}{dt}.$$

Ist J_0 die Intensität des eindringenden und J_e die des aus dem Reaktionsgefäß austretenden Lichtes, so ist

$$\frac{dL}{dt} = q\,(J_0 - J_e)$$

1) Bei Gros (l. c.) wird m irrtümlich als das Absorptionsvermögen bezeichnet.

2) E. Goldberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. **41**, 1, 1902.

3) R. Luther und F. Weigert, Zeitschr. f. physikal. Chem. **53**, 400, 1905.

4) Goldberg, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **4**, 96, 1906.

und bei Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes läßt sich J_e als Funktion von J_0, m, c und l ausdrücken:

$$J_e = J_0 \, m^{c \cdot l}.$$

Goldberg bestätigte nun die Formel der Absorptionsauffassung an derselben Reaktion zwischen Chinin und Chromsäure, welche früher zur Bestätigung der aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Formel der Intensitätsauffassung gedient hatte. Ganz im Einklang damit hatten auch Luther und Weigert darauf hingewiesen, daß zwischen beiden Formulierungen überhaupt kein prinzipieller Gegensatz besteht, daß aber die Absorptionsauffassung eine Spezialisierung der Intensitätsauffassung ist für den Fall, daß $n = 1$ ist, d. h. der reagierende Stoff mit nur einem Molekül reagiert. Winther zeigt denn auch, indem er q und v der Goldbergschen Formel als Konstante in die Größe k einbezieht, daß die sich ergebende Formulierung

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \, J_0 \, (1 - m^{cl})$$

identisch ist mit der Formel von Gros, wenn in dieser $n = 1$ gesetzt wird.

Eine Entscheidung würde sich ergeben, wenn eine photochemische Reaktion von höherer Ordnung als der ersten gefunden würde. Denn eine solche wäre mit der Absorptionsauffassung nicht vereinbar, nach welcher die Geschwindigkeit proportional der Konzentration, nicht aber proportional einer höheren Potenz der Konzentration des absorbierenden Stoffes verläuft.

Bisher liegt kein solcher Fall vor, so daß eine Entscheidung nicht getroffen werden kann. Und sie erscheint unmöglich, wenn, wofür die Wahrscheinlichkeit spricht, die Verallgemeinerung Luthers[1]) zutrifft, daß alle photochemischen Reaktionen nach der ersten Ordnung verlaufen.

Aus den am Ozon erhaltenen Ergebnissen glaubt nun Weigert eine Entscheidung gegen die Intensitätsauffassung herleiten zu können, indem er dem Chlor eine chemische Wirkungsweise nach Art der Übertragungskatalysen zuschreibt und es zunächst mit einer gewissen Anzahl m von Ozonmolekülen reagieren läßt. Die Geschwindigkeitsformel nach dem Schema des Massenwirkungsgesetzes ergibt dann natürlich eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der ersten oder irgendeiner höheren Potenz der Ozonkonzentration. In der Tat aber ist ja die Geschwindigkeit von der Ozonkonzentration unabhängig.

Jedenfalls umfaßt die Absorptionsauffassung — die photochemisch umgewandelte Stoffmenge ist proportional der vom lichtempfindlichen Stoff aufgespeicherten Energie — die Gesamtheit der bisher unter-

1) R. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 445, 1908.

suchten photochemischen Vorgänge in einwandfreier Weise. Dagegen steht dem Versuch, aus der gefundenen Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des reagierenden Stoffes einen Schluß auf den Reaktionsmechanismus zu machen, das gewichtige Bedenken entgegen, daß eben unimolekulare Reaktionen durch die verschiedensten Umstände vorgetäuscht werden können, z. B. durch Diffusionsvorgänge im scheinbar homogenen, in Wahrheit aber infolge katalytischer Wirkung von Wänden oder Reaktionskernen heterogenen System, oder auch durch optische Verhältnisse, indem bei sehr geringer Konzentration die optische Absorption fast proportional der Konzentration des absorbierenden Bestandteils verläuft.

J. Stark[1]) in seinem Versuch zur Anwendung der Lichtquantenhypothese auf photochemische Vorgänge sieht in dem unimolekularen Verlauf das „erste Gesetz der primären photochemischen Wirkungen“, welche in der durch die Lichtabsorption erfolgenden Ionisierung eines Atoms oder Moleküls oder in Lösung zweier Atome an einer Bindungsstelle bestehen sollen. Sie bilden die erste Stufe des zur Wahrnehmung gelangenden Vorgangs, dessen zweite Stufe eine rein chemische von der Lichtabsorption nicht mehr abhängige Reaktion ausmacht. Der unimolekulare Vorgang des primären Vorganges wird als ein notwendiger angesehen, da die Frequenzen eines Valenzelektrons allein durch das einzelne Atom oder Molekül, dem es angehört, bedingt werden und da die Absorption des Lichtes an einzelnen Elektronen nach Maßgabe des Quantengesetzes erfolgt. — Der Referent möchte gegenüber der Auffassung der „primären photochemischen Wirkung“ darauf hinweisen, daß die zahlreichen Versuche zur Aufspaltung von Molekülen eines reinen elementaren Gases durch Belichtung in die Atome zu keinem Resultate geführt haben. Kümmell und Wobig[2]) schließen aus dahin zielenden Untersuchungen am Chlor, daß „wahrscheinlich durch die Belichtung überhaupt keine Änderung des Molekularzustandes stattfindet“ [3]).

III. Das photochemische Gleichgewicht in Gasen.

A. Bisher in Betracht kommende Fälle.

Die besprochenen photochemischen Prozesse waren von solcher Beschaffenheit, daß das Licht an ihrem Ablauf nur eine katalytisch

1) J. Stark, Physikal. Zeitschr. **9**, 889, 1908.

2) G. Kümmell u. F. Wobig, Zeitschr. für Elektrochemie **15**, 252, 1909.

3) In einer brieflichen Mitteilung über diesen Punkt bemerkt Herr Stark, daß nach einer Überschlagsrechnung von ihm auf Grund der absorbierten Lichtmenge und der Dissoziationsarbeit der Partialdruck der Komponenten der Dissoziation weniger als $^1/_{10000}$ von demjenigen der nicht

beschleunigende Wirkung ausübt. Nur das Tempo des Ablaufs, nicht aber die Richtung und der schließliche Endzustand sind dabei durch das Licht geändert worden. Man hatte bereits früh erkannt, daß das Licht an dem wichtigsten aller photochemischen Prozesse, der Kohlensäure-Zerlegung, eine andere Funktion ausübt, indem es hier nicht einen in Richtung der abnehmenden freien Energie von selbst verlaufenden Vorgang beschleunigt, sondern dem System Energie zuführt. Das Licht verschiebt also in solchen Fällen den Gleichgewichtszustand; es bildet sich ein neuer von der Art der Bestrahlung abhängiger Zustand aus, von dem das System nach Aufhören der Bestrahlung in den Zustand des gewöhnlichen „Dunkelgleichgewichts" zurückzukehren strebt.

Einen solchen Fall hat zuerst Luther[1]) bei der Zersetzung festen Chlorsilbers in Halbchlorsilber und Chlor studiert

$$4\,AgCl = 2\,Ag_2Cl + Cl_2\,.$$

Im Licht bildet sich aus dem weißen Chlorsilber das dunkle Halbchlorsilber unter Entwicklung von Chlor und im Dunkeln geht dieser Vorgang in umgekehrter Richtung. Exponiert man in Berührung mit einer Chlorlösung von derselben Konzentration einerseits weißes Chlorsilber und andrerseits dunkles Halbchlorsilber derselben Lichtquelle, so gelangen beide Substanzen in denselben Endzustand: der Grad der entstandenen und der Grad der verbliebenen Schwärzung ist derselbe.

Die Aufsuchung und das Studium solcher umkehrbarer photochemischer Vorgänge ist mit Recht als die nächste Hauptaufgabe der Photochemie bezeichnet worden. Die Zahl der bisher bekannt gewordenen Fälle ist gering, doch ist sie gerade in der letzten Zeit wesentlich vermehrt worden.

1. Die Ozonbildung und Zersetzung.

Von gasförmigen Systemen hat man zuerst am Ozon hier in Betracht kommende Tatsachen aufgefunden. Es ist seit langem bekannt, daß beim Durchgang stiller Entladungen durch Luft oder Sauerstoff Ozon entsteht und mit Hilfe der Ozonröhre von W. v. Siemens ist eine technische Darstellungsweise des Ozons darauf begründet worden. Die Vermutung, daß man es dabei mit einem photochemischen Prozeß zu tun habe, bei welchem ganz bestimmte Wellenlängen zur Wirkung gelangen, ist wohl zuerst von Nernst[2]) ausgesprochen worden. Eine

dissoziierten Moleküle ausmacht, daß also keine Aussicht bestehe auf den experimentellen Nachweis der Dissoziation durch Druckänderung.

1) R. Luther, Zeitschr. f. physikal. Chem. **30**, 628, 1899.

2) W. Nernst im Bericht üb. die erste Jahresvers. d. deutsch. Elektrochem. Ges. 1894, S. 38.

ausführliche Begründung dieser Ansicht verdankt man Warburg[1]). Die Vermutung, daß es sich bei der chemischen Reaktion unter dem Einfluß der stillen Entladung um eine Art Elektrolyse handeln könnte, wird durch den Nachweis ausgeschlossen, daß die Menge von Ozon, welche hier entsteht, diejenige, welche nach dem Faradayschen Gesetz bei quantitativer Stromausbeute zu erwarten wäre, bis um das Tausendfache übertrifft. Warburg gelangt zu dem Schluß, „daß die chemische Wirkung der stillen Entladung den photochemischen Wirkungen sehr nahe verwandt ist".

In der Tat war es Lenard[2]) gelungen, durch Bestrahlung von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht Ozonbildung zu erhalten.

Aber Warburg verwahrt sich dagegen, daß er habe aussprechen wollen, „daß die chemische Wirkung der stillen Entladung von ultravioletter Strahlung herrührt". Er führt insbesondere dagegen an, daß es ihm nie gelungen sei, von der die stille Entladung oder Glimmentladung in Geißlerschen Röhren begleitenden Strahlung durch Quarz oder Flußspat hindurch eine merkliche chemische Wirkung zu erhalten. Wenn es sich also um Ätherwellen bei der stillen Entladung handeln sollte, so müßten sie von so kleiner Wellenlänge sein, daß sie vom Quarz oder Flußspat nicht mehr durchgelassen würden.

Dagegen ist anzuführen, daß nach Versuchen von E. Goldstein[3]) die Entladung in Geißlerschen Röhren aus Quarz eine ganz außerordentlich wirksame Quelle für die Ozonbildung ist. Die noch kürzeren auch durch Quarz nicht mehr hindurchgehenden Wellen sind allerdings von noch stärkerer Wirksamkeit, so daß es gelang, den verdünnten Sauerstoff im Innern eines Geißler-Rohres — das dann aus Glas sein konnte — quantitativ in Ozon überzuführen.

Jedenfalls war es eine Aufgabe von besonderem Interesse, die bei der Ozonbildung durch stille Entladung beobachteten Tatsachen zu vergleichen mit denen, welche sich bei der Ozonbildung durch ultraviolettes Licht zeigen. Die Ozonisierung durch stille Entladungen schreitet bei gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen nur bis zu einem bestimmten Prozentgehalte vor. Unterwirft man Ozon von höherem als diesem Gehalte der Einwirkung stiller Entladungen, so tritt der um-

1) E. Warburg, Ann. d. Phys. **13**, 464, 1904. Vgl. zu diesem Kapitel den Bericht von E. Warburg, Über chemische Reaktionen, welche durch die stille Entladung in gasförmigen Körpern herbeigeführt werden. Dieses Jahrb. **6**, 181, 1909.

2) Ph. Lenard, Ann. d. Phys. **1**, 486, 1900.

3) E. Goldstein, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3042, 1903. Vgl. auch F. Fischer u. F. Braehmer, ebd. **39**, 959, 1906.

gekehrte Vorgang ein: es erfolgt Desozonisierung und zwar bis zu demselben Gehalt, der vorher von der entgegengesetzten Richtung aus erreicht worden war. Nachdem nun die Ozonisierung durch ultraviolettes Licht von Lenard festgestellt war, mußte die Ansicht, daß die Wirksamkeit der stillen Entladung auch auf ultraviolette Strahlung zurückzuführen sei, eine wesentliche Stütze erhalten, wenn es gelang,

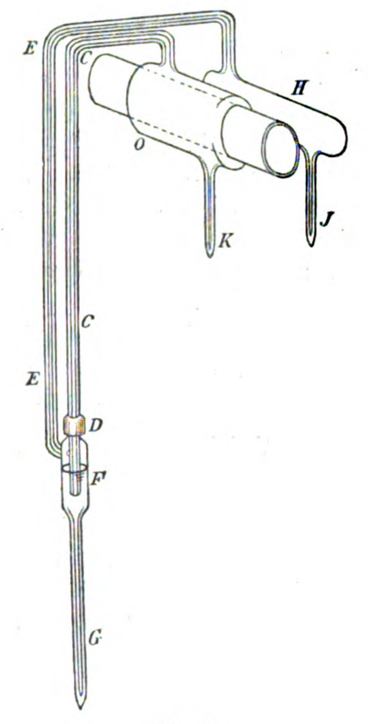


Fig. 2.

auch bei dem ultravioletten Licht die entgegengesetzte desozonisierende Wirkung aufzufinden.

Dies erreichte E. Regener. Er bediente sich dabei des Apparates Fig. 2, welcher dem von Warburg für das Studium der Wirkung stiller Entladungen benutzten, nachgebildet ist.

Ein Ozonrohr aus Quarzglas *O* ist aus einem innern Rohr von 2 cm Weite gebildet, mit welchem ein zweites weiteres Rohr so verschmolzen ist, daß ein ringförmiger Raum entsteht. Der darin enthaltene Sauerstoff kann nach Anlegen einer äußeren und inneren Be-

legung mit Hilfe eines Induktoriums ozonisiert werden. Nach Entfernen der Belegungen konnte im Innern der Röhre eine Funkenstrecke als Quelle für das ultraviolette Licht angebracht werden. An die Röhre war eine Quarzkapillare angeschmolzen und an diese bei *D* mit Hilfe von Siegellack eine Glaskapillare angesetzt, die zu einem Glasgefäß *X* von annähernd gleichem Volumen wie *O* führte. In dem unteren Teil des kapillaren *U*-Rohrs befand sich als Sperrflüssigkeit Schwefelsäure, aus deren Bewegung die Volumenänderung des Gases in *O* zu erkennen war. Wurde nun der in dem ringförmigen Raum enthaltene Sauerstoff zuerst nach Anbringung der Belegungen durch stille Entladungen bis zu etwa 6 Proz. ozonisiert und dann nach Entfernung der Belegungen durch die innen angebrachte Funkenstrecke belichtet, so fand die gesuchte Desozonisierung statt bis zu etwa 2,2 Proz. Wurde umgekehrt reiner Sauerstoff in dem ringförmigen Raum in gleicher Weise bestrahlt, so erfolgte Ozonisierung und zwar ebenfalls bis zu etwa 2,2 Proz.; bei dieser Konzentration hielten beide Wirkungen sich das Gleichgewicht.

An dieses interessante und wichtige Ergebnis schließt Regener Versuche an, eine Scheidung ozonisierender und desozonisierender Wellen vorzunehmen. Die Trennung beider soll durch Kalkspat geschehen, welcher bei 214 $\mu\mu$ zu absorbieren beginnt und unterhalb 200 $\mu\mu$ nichts mehr hindurchläßt. Regener schließt aus seinen Versuchen, daß die Wellenlänge der ozonisierenden Strahlen kleiner und die der desozonisierenden Strahlen größer ist als 200 $\mu\mu$. Aber seine Versuchsanordnung läßt eine andere Deutung seiner Resultate zu[1]). Bei der Ozonisierung befand sich die als Lichtquelle dienende Funkenstrecke im Zentrum der Ozonröhre. Der Abstand von den Gefäßwänden betrug etwa 10 mm. Als aber zur Abschirmung der „ozonisierenden Wellenlängen" die Kalkspatplatte vor die Funkenstrecke gesetzt wurde, wurde diese außerhalb der Ozonröhre angeordnet. Die mittlere Entfernung der Lichtquelle vom Ozonrohr betrug dabei 16—18 mm. Außerdem ist die bestrahlte Oberfläche im zweiten Falle viel kleiner als im ersten, ferner finden dabei Lichtverluste durch totale Reflexion statt. Jedenfalls ist die Lichtintensität im zweiten Fall bedeutend geringer als im ersten. Nun ist aber — wie später noch näher ausgeführt werden wird — das Lichtgleichgewicht abhängig von der Lichtintensität in dem Sinne, daß mit steigender Lichtintensität der energieverbrauchende Vorgang (hier also die Ozonbildung) gefördert wird. Wir hätten dann also im ersten Falle das Gleichgewicht Sauer-

1) A. Coehn und H. Becker, Zeitschr. f. physikal. Chemie **70**, 106, 1909.

stoff-Ozon bei hoher, im zweiten Fall bei niederer Lichtstärke, dort also hohe, hier geringe Ozonkonzentration.

Aber selbst in dem Falle, daß ein einwandfreier Nachweis dafür erbracht werden könnte, daß unter bestimmten Bedingungen eine Strahlung von gewisser Wellenlänge nur ozonisierend, eine von anderer Wellenlänge nur desozonisierend wirkt[1]), scheint durch neuere Ergebnisse eine andere Deutung dieses Resultats als sie Regener gibt, nahe zu liegen. Wie wir später sehen werden, ist durch Coehn und seine Mitarbeiter der Nachweis geführt worden[2]), daß man in einzelnen Fällen zwei Arten von Lichtwirkung feststellen kann, ohne der einen Strahlengattung eine Wirksamkeit nur in der einen, der anderen nur in der entgegengesetzten zuschreiben zu müssen. Würde man das Phosgengas $COCl_2$ und seine Komponenten, Kohlenoxyd und Chlor bei gewöhnlicher Temperatur sichtbarem Licht aussetzen, so würde man nur phosgenbildende Wirkung der Strahlen feststellen können. Wird aber das Phosgengas rasch auf so hohe Temperatur gebracht, daß im Gleichgewichtszustande ein erheblicher Zerfall in die Komponenten vorhanden wäre und wird das System vor Eintritt des Gleichgewichts mit sichtbarem Licht bestrahlt, so findet Beschleunigung der Zersetzung statt: Sichtbares Licht wirkt also hier in beiden Richtungen (vgl. S. 594). Aber es wirkt dabei in jedem Falle nur als Katalysator; der schließlich eintretende Endzustand ist das nur von der Temperatur, nicht aber von der Lichtstärke abhängige „Dunkelgleichgewicht“. Ganz anders wirken auf dasselbe System, wie wir später sehen werden, die kürzeren Wellen des ultravioletten Lichtes.

Nimmt man nun an, daß ganz entsprechend beim Ozon eine solche — von beiden Richtungen her zum gewöhnlichen thermischen Gleichgewicht hin beschleunigende — Wirkung zwar nicht vom sichtbaren Licht, aber von Strahlen größerer Wellenlänge als 200 $\mu\mu$ ausgeübt wird, so kann es gar nicht anders sein, als daß man nur eine desozonisierende Wirkung dieser Wellen findet. Denn bei gewöhnlicher Temperatur ist im Gleichgewicht keine merkliche Menge Ozon neben Sauerstoff vorhanden. Stellt man aber den Versuch, vom Sauerstoff ausgehend, bei plötzlich einsetzender, so hoher Temperatur an, daß im Gleichgewichtszustande schon merkliche Mengen des (bei hoher Temperatur ja entstehenden) Ozons vorhanden wären und bestrahlt man vor Eintritt des Gleichgewichts das System mit den von jeder

1) Die Grenze müßte aber jedenfalls höher liegen als bei 200 $\mu\mu$, da Wellen unterhalb 200 $\mu\mu$ vom geschmolzenen Quarz kaum mehr durchgelassen werden.

2) Vgl. insbesondere Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 130, 1910.

Richtung her beschleunigend wirkenden längeren Wellen, dann müßten sie in diesem Falle ozonisierend wirken. Der Endzustand aber würde das gewöhnliche thermische, nur von der Temperatur, nicht aber von der Lichtstärke abhängige Gleichgewicht sein. Eine wirkliche Gleichgewichtsverschiebung, der Eintritt eines besonderen „photochemischen Gleichgewichts“ aber würde — wie beim Phosgen vom ultravioletten Licht, so hier nur von den Wellen bewirkt werden, die (nach Regener) kleiner sind als 200 $\mu\mu$. Vorausgesetzt also, daß hier überhaupt nicht Gleichgewichtseinstellungen bei verschiedener Lichtstärke für dieselbe Wellenlänge vorliegen, sondern Wirkungen verschiedener Wellenlängen, so dürfte es sich nicht um eine Scheidung zwischen ozonisierenden und desozonisierenden Wellen handeln, sondern wie beim Phosgengas um eine Scheidung nur katalytisch wirkender und gleichgewichtsverschiebender Wellen.

Der angedeutete Versuch wird übrigens nur schwer ausführbar sein, weil bei der erforderlichen hohen Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit auch ohne jeden Katalysator wohl unmeßbar groß sein würde. Die Frage, ob beim Ozon eine antagonistische Wirkung zweier Wellenlängen vorliegt, dürfte also nicht durch solchen direkten Versuch am Ozon selbst, sondern dadurch entschieden werden können, daß man an anderen in ihren verschiedenen Zuständen leichter zugänglichen Systemen das entsprechende Verhalten näher untersucht. Übrigens sei darauf hingewiesen[1]), daß in den von Trautz[2]) beobachteten Fällen entgegengesetzter Wirkung zweier verschiedener Wellenlängen nicht etwa ein Analogon zu dem von Regener für das Ozon behaupteten Verhalten vorliegt. Es handelt sich bei Trautz lediglich darum, daß die gleiche Reaktion z. B. die Oxydation von Natriumsulfid in rotem Licht schneller und im violetten Licht langsamer und z. B. die Oxydation von Benzaldehyd in violettem Licht schneller und in rotem Licht langsamer verläuft als im Dunkeln. Fälle aber, in denen die beiden Teilreaktionen eines photochemischen Gleichgewichts durch Strahlung verschiedener Wellenlängen hervorgerufen werden, sind bisher nicht einwandfrei nachgewiesen.

Die Arbeit von Regener hat jedenfalls gezeigt, daß die Wirkung der stillen Entladungen wenigstens zum Teil auf ultraviolette Strahlung zurückzuführen ist. Man hat in Anknüpfung an dieses Ergebnis die Frage aufgeworfen, ob nicht auch an der durch Erhitzung von Sauerstoff stattfindenden Ozonbildung ultraviolette Strahlung einen wesent-

1) A. Coehn und H. Becker, l. c. S. 101.

2) M. Trautz, Physikal. Zeitschr. 7, 899, 1906.

lichen Anteil hat. Einen Anhalt für die zu merklicher thermischer Ozonbildung erforderliche Temperatur gibt eine Berechnung von Nernst[1]), in welcher aus der Wärmetönung und aus der elektromotorischen Kraft der Ozon-Sauerstoffkette abgeleitet wird, daß bei $T = 2183^0$ 0,1 Proz. Ozon und bei $T = 3230^0$ 1 Proz. Ozon im Gleichgewicht vorhanden sind. Erfolgreiche Versuche zur Darstellung von Ozon auf thermischem Wege sind von F. Fischer und F. Braehmer[2]) ausgeführt worden. Um den Zerfall des bei hoher Temperatur entstandenen Ozons zu verhindern, bedienten sie sich in besonders wirksamer Weise des bekannten Kunstgriffs des raschen Hindurchführens der labilen Substanz durch die Temperaturregion, in welcher die Reaktionsgeschwindigkeit noch eine erhebliche Größe besitzt. Der erforderliche plötzliche Temperatursprung wurde realisiert, indem man die Erhitzung des Sauerstoffs durch verschiedene Mittel inmitten flüssigen Sauerstoffs oder flüssiger Luft vornahm. Das entstehende Ozon löste sich dann in den verflüssigten Gasen und war dadurch einem späteren Nachweis zugänglich gemacht. Man bediente sich dabei entweder der Reaktionswärme und ließ in dem flüssigen Sauerstoff Flammen von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Azetylen usw. brennen oder man erzielte die erforderliche hohe Temperatur durch elektrisches Erhitzen, indem man in flüssigem Sauerstoff z. B. einen Nernststift zum Glühen brachte oder darin einen Lichtbogen unterhielt oder auch Funken überspringen ließ. In allen diesen Fällen wurde Ozonbildung erhalten.

Für die hier zur Erörterung stehende Frage, ob die „thermische Ozonbildung" ganz ohne ultraviolette Strahlung sich vollzieht, kommen die beiden zuletzt genannten Methoden, Funken und Lichtbogen, nicht in Betracht, da in ihnen ultraviolettes Licht vorhanden ist. Nicht so sicher ist vom glühenden Draht und vom Nernstlicht das Gegenteil zu behaupten, wenn es auch wahrscheinlich ist. Für den Nernststift wurde eine besondere Untersuchung durchgeführt. Wurde ein solcher mit einem Quarzrohr umgeben und dieses annähernd evakuiert, so entstand kein Ozon, wenn der kleine Apparat nach dem Zünden des Nernststiftes in flüssigen Sauerstoff getaucht wurde. Die Wirkung vom Nernststift ging also nicht durch Quarz hindurch, ultraviolettes Licht war mithin nicht die Ursache seiner Wirksamkeit beim Brennen in flüssigem Sauerstoff ohne die Quarzhülle. (Ein Geißler-Rohr aus Quarz in gleicher) Anordnung — vgl. S. 604 — hatte erhebliche Ozonmengen geliefert.

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 891, 1903. Vergl. auch St. Jahn, Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 292, 1908.

2) F. Fischer u. F. Braehmer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 940, 1906.

Man muß also schließen, daß hier Ozon allein auf thermischem Wege erzeugt wird.

Für das Studium der Vorgänge im ultravioletten Licht wurde in der Quecksilberlampe aus Quarzglas ein Hilfsmittel von bis dahin nicht erreichter Wirksamkeit gegeben. F. Fischer und F. Braehmer[1]) bedienten sich, um die Bedingungen für die Ozonbildung im Licht näher zu untersuchen, der Anordnung Fig. 3.

Die Lampe besteht aus dem äußeren Glaskörper A und dem inneren Gefäß B aus Quarzglas, welches doppelwandig und evakuiert ist. Mittels des Schliffes E ist der Quarzzylinder mit Siegellackdichtung in das Glasgefäß eingesetzt. Bei D und D_1 sind Platindrähte eingeschmol-

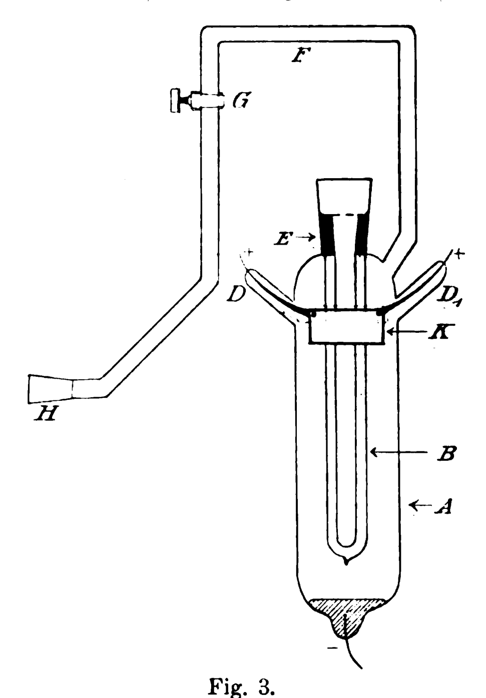


Fig. 3.

zen, an welchen die Anode K, ein den Quarzzylinder umschließender Eisenring, hängt. Am Boden des Glasgefäßes befindet sich die Kathode aus Quecksilber. Durch das Rohr F ist die Lampe mit der Luftpumpe verbunden. Die ganze Vorrichtung steht bis zur Höhe des Schliffes E in einem von Wasser durchströmten Kühlmantel, aus dessen Boden die

1) F. Fischer und F. Braehmer, Physikal. Zeitschr. **6**, 576, 1905.

Zuleitung zur Quecksilberkathode herausragt. Trotz der äußeren Kühlung und trotz sorgfältiger Evakuierung des Raumes zwischen den beiden Wänden des Quarzgefäßes gelingt es nicht, die Temperatur im Innern dieses Quarzgefäßes unter 270° herabzudrücken. Diese Temperatur ist (vgl. S. 609) bei weitem zu niedrig, als daß im thermischen Gleichgewicht eine merkbare Spur von Ozon vorhanden sein könnte, sie ist aber andrerseits — bei der Reaktionsfähigkeit des Ozons — bereits so hoch, daß Gleichgewichtseinstellung momentan erfolgt, daß also durch die ultraviolette Strahlung entstehendes Ozon sofort zerstört wird: in der Tat wird beim Durchleiten von Sauerstoff durch den zentralen von Quarz umschlossenen Raum keine Ozonbildung bemerkt. Führt man aber in dieses Innengefäß ein von Wasser durchströmtes Kühlrohr ein und treibt den Sauerstoff durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen dem Kühlrohr und der innern Quarzwand entlang, so ist eine mit abnehmender Temperatur des Kühlwassers (bis zu 0,25 Proz.) ansteigende Ozonisierung des Sauerstoffs zu erreichen. Die Temperatur des ringförmigen Reaktionsraumes ist dabei natürlich ganz undefiniert; es findet auf die Länge von 1 mm ein Temperaturabfall von mehreren hundert Grad von der heißen Quarzwand zu der Wand des Kühlers statt. So erklärt es sich auch, daß die zu erwartende Zunahme der Ozonausbeute mit steigender Lichtstärke der Lampe nur innerhalb kleiner Grenzen eintritt, dann aber ein Maximum überschreitet. Die Abnahme erfolgt offenbar, weil mit zunehmender Lampenstromstärke die Erhitzung der Quarzwand und damit die Zerfallgeschwindigkeit des Ozons ansteigt. So ist denn auch der Versuch, ein photochemisches Gleichgewicht von beiden Seiten her zu erreichen, nicht erst gemacht worden. Das Studium des photochemischen Ozon-Sauerstoff-Gleichgewichts in seiner Abhängigkeit von den verschiedenen in Betracht kommenden Faktoren würde erhebliches Interesse bieten. Es ist jedenfalls durchführbar in der später zu beschreibenden, von der Temperatur des Lampenraumes ganz unabhängigen Anordnung von Coehn und Becker.

Die Frage, wie sich die Ozonausbeute gestaltet, wenn gleichzeitig stille Entladungen und Licht von verschiedenen Wellenlängen auf Sauerstoff einwirkt, ist von F. Ruß[1]) untersucht worden. Er stellte Ozonisatoren aus gewöhnlichem Glas und aus Quarzglas von annähernd gleichen Dimensionen her, umgab sie mit einer verdunkelnden Hülle und maß die in 30 Minuten durch stille Entladungen bei gleichen Stromverhältnissen entstehenden Ozonmengen. Es fand sich, daß im

1) F. Ruß, Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 409, 1906.

Glasgefäß 4,60 Proz., im Quarzgefäß nur 2,27 Proz. entstanden waren. Dieses merkwürdige Ergebnis der geringeren Ausbeute in Quarz wird der Wirkung „desozonisierender Strahlen“ zugeschrieben, „deren Sitz an der äußeren Belegung des Ozonisators zu suchen wäre und die unter dieser Annahme von Quarz weit mehr als von Glas durchgelassen würden“. In einer weiteren Versuchsreihe werden diese beiden Ozonisatoren und ein dritter aus Uviolglas (dessen Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen zwischen den beiden andern steht) einmal verdunkelt und sodann mit einer Quecksilber-Quarzlampe belichtet betrieben. Es fand sich, daß im Ozonisator aus gewöhnlichem Glas die Ozonisierung durch das Licht um 6,18 Proz. herabgedrückt wurde, in Uviolglas um 23,22 Proz. und in Quarz um 44,49 Proz. Die Belichtung des Ozonisators vermindert also die Ausbeute um so mehr, je stärker das Gefäßmaterial ultraviolette Strahlen hindurchläßt. Dem Referenten scheint, daß zur Beurteilung dieser Ergebnisse neben den mitgeteilten Geschwindigkeitsversuchen noch Gleichgewichtsversuche ausgeführt werden müßten. Wenn man ein abgeschlossenes Volumen von bestimmtem Ozongehalt in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas, Uviolglas und Quarzglas mit einer Quecksilber-Quarz-Lampe belichtet, dann wird sicherlich, wie in den geschilderten Versuchen, die Zersetzung im Quarzgefäß am raschesten fortschreiten. Läßt man aber die Einwirkung genügend lange Zeit andauern, dann wird die Reihenfolge bezüglich des Ozongehalts sich umkehren: In dem Glaßgefäß wird die Zersetzung schließlich quantitativ zu Ende verlaufen sein, im Quarzgefäß dagegen wird sie bei noch recht merklicher Konzentration stehen bleiben. Die verschiedenen Wellenlängen üben hier, wie in dem früher (S. 594) besprochenen Fall, eine verschiedene Funktion aus: Das auch durch Glas hindurchgehende sichtbare Licht wirkt lediglich als Katalysator für die Einstellung des gewöhnlichen thermischen Dunkelgleichgewichts, wo praktisch kein Ozon vorhanden ist, während im ultravioletten Licht dieses Gleichgewicht verschoben wird und ein anderes, ein photochemisches Gleichgewicht, sich einstellt.

Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß man mit Hilfe stiller Entladungen leicht eine Ozonisierung bis ca. 10 Proz. erzielen kann, daß dagegen Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in maximo bis zu 2,2 Proz. (Regener) geführt hat. F. Fischer ist mit Hilfe der Quarzlampe nur bis 0,25 Proz. gelangt. Für die mit derselben Lichtquelle von Chapman erzielte Ausbeute von 3,5 Proz. werden im folgenden die besonderen Ursachen angegeben werden.

Die angegebene Differenz würde — wenn man die Wirkung stiller

Entladungen auf solche ultravioletter Strahlen zurückführen will, so zu deuten sein, daß in den stillen Entladungen ultraviolettes Licht von noch kürzerer Wellenlänge wirksam ist als bei der Quecksilber-Quarz-Lampe, und daß diese Wellen zu einem mehr nach der Ozonseite verschobenen Gleichgewicht führen. Es erscheint erklärlich, daß dann eine Verstärkung der längeren Wellen durch Bestrahlung mit dem Licht der Quarzlampe den Ozongehalt zu dem diesen Wellen zukommenden Gleichgewicht herabdrückt.

Im Widerspruch mit dieser Auffassung scheint zunächst eine Angabe zu stehen, welche von Chapman, Chadwick und Ramsbottom[1]) herrührt, daß nämlich bei ultravioletter Bestrahlung eines Gemisches von trockenem Kohlenoxyd mit überschüssigem Sauerstoff sich neben Kohlensäure eine Ozonbildung von beinahe 20 Proz. einstellt. An der Tatsache kann nach der Mitteilung der Versuche kein Zweifel sein, aber die Deutung dürfte in anderer Richtung liegen als die Verfasser sie suchen. Sie haben eine baldige Untersuchung darüber in Aussicht gestellt, ob die Anwesenheit von Kohlenoxyd allgemein die Stabilität des Ozons erhöht, oder ob das nur im ultravioletten Licht der Fall ist — aber diese Mitteilung ist bisher nicht erschienen. Die Erklärung für die hohe Ozonausbeute dürfte vielmehr in der eigenartigen Versuchsanordnung zu finden sein. Das Reaktionsgefäß aus Quarz ist auch hier (ungefähr wie in Fig. 3, S. 610) innerhalb des aus Glas bestehenden Lampenkörpers angebracht. Um die Wärmewirkung der Lampe auf das Gasgemisch herab zu setzen, wird so verfahren, daß die Lampe nur immer während einer Sekunde brennt und dann eine halbe Minute zum Ausgleich der Temperatur dunkel bleibt. Die Zündung geschieht, indem man durch einen außen um den Lampenkörper herumgelegten Draht einerseits und die Quecksilberkathode andrerseits die Sekundärspule eines Induktoriums schließt. Der dadurch erfolgende Durchgang stiller Entladungen bleibt während des eine Sekunde währenden Lampenstromes bestehen. Es ist oben dargelegt worden, wie sehr für die Ozonbildung die Wirkung stiller Entladungen derjenigen des ultravioletten Lichtes der Quarzlampe überlegen ist. Die hohe Ozonausbeute dürfte hier also wohl auf die Mitwirkung stiller Entladungen zurückzuführen sein. Immerhin aber würde es von Interesse sein, die Versuche in einer einwandfreien Anordnung zu wiederholen.

---

1) D. L. Chapman, S. Chadwick und J. E. Ramsbottom, Journ. Chem. Soc. **91**, I, 942, 1907.

2. Die Ammoniakzersetzung.

Die Annahme, daß die Wirkung stiller Entladungen zu wesentlichem Betrage auf ultraviolette Strahlung zurückzuführen sei, hat es nahe gelegt, solche Reaktionen auf ihr Verhalten gegenüber ultraviolettem Licht zu untersuchen, deren Beeinflussung durch stille Entladungen bereits erwiesen war. Von diesem Gedanken ausgehend, hat Regener die Wirkung ultravioletter Strahlung auf Ammoniak untersucht.

Die Bildung und Zersetzung von Ammoniak durch stille Entladungen ist seit langem bekannt[1]). Von Berthelot[2]) ist darauf hingewiesen worden, daß man ausgehend vom Ammoniak oder ausgehend von einem äquivalenten Gemisch der Komponenten zu dem gleichen Endzustand kommt, in welchem ca. 3 Proz. Ammoniak bestehen bleiben bzw. entstanden sind. Spätere Untersuchungen haben dieses Ergebnis bestätigt[3]). Die Ungültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für diesen durch stille Entladungen herbeigeführten Grenzzustand zeigte eine Arbeit von Davies[4]). Es ließ sich keine Gleichgewichtskonstante finden, deren Wert bei Änderung der Konzentration erhalten blieb.

Der Ausgangsgedanke von Regeners Untersuchung erwies sich insofern als zutreffend, als die Ammoniakzersetzung wie durch stille Entladungen so durch ultraviolettes Licht stattfand. Beim Ammoniak geschieht die Arbeit erfordernde Gleichgewichtsverschiebung in umgekehrter Richtung — im Hinblick auf das kompliziertere Molekül — wie bei dem System Sauerstoff-Ozon. Während Ozon im thermischen Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur praktisch nicht vorhanden ist, die Bildung also Energiezufuhr erfordert, ist Ammoniak unter solchen Bedingungen das allein Beständige: die Zersetzung also ist es, welche hier nur unter Energiezufuhr verläuft.

Regener bediente sich auch bei dieser Untersuchung des von Warburg angegebenen Differentialapparats und ließ durch ein Quarzfenster auf Ammoniakgas Funkenlicht wirken, wobei in der Minute eine Zersetzung von 0,14 Proz. NH_3 stattfand. Nach 80 Minuten waren 11 Proz. NH_3 zersetzt, ohne daß die Geschwindigkeit der Reaktion nachgelassen hätte. Eine zwischengeschaltete Glimmerplatte setzte den Vorgang bis auf einen nur noch schwer feststellbaren Teil herab. Auch

1) Vgl. die historische Übersicht bei J. H. Davies, Zeitschr. f. physikal. Chem. 64, 657, 1908.

2) M. Berthelot, Compt. rend. 82, 1361, 1876.

3) R. Pohl, Ann. d. Phys. 21, 879, 1906.

4) Davies, l. c.

das Licht eines mit einer Flußspatplatte abgeschlossenen Geißler-Rohrs bewirkte Ammoniakzersetzung. Zahlenangaben über den schließlich erreichten Grenzzustand finden sich nicht.

Der Referent möchte hier aus eigenen (demnächst mitzuteilenden) Versuchen angeben, daß vielstündige Bestrahlung von Wasserstoff und Stickstoff mit dem ultravioletten Licht der Quarzlampe unter den verschiedensten Bedingungen keine mit Neßlerschem Reagens nachweisbare Spur von Ammoniak entstehen ließ.

Das Gleichgewicht wird also in diesem Falle durch ultraviolettes Licht in außerordentlich großem Betrage verschoben. Stille Entladungen bewirken, wie oben schon erwähnt, einen Stillstand bei 3 Proz. NH_3, verändern also das thermische Gleichgewicht weniger als ultraviolettes Licht es tut. Beim Ozon verhält es sich umgekehrt. Der Arbeit fordernde Vorgang (die Ozonbildung) führt bei Einwirkung stiller Entladungen leicht bis zu 10 Proz. Ozon, bei Verwendung ultravioletten Lichtes in maximo zu 2,2 Proz.

Jedenfalls zeigen — was auch wohl der Ansicht von Warburg entspricht — die Wirkungen stiller Entladungen und die von ultraviolettem Licht keinen einfachen Parallelismus. Es sind offenbar in beiden Fällen zum mindesten nicht ausschließlich dieselben Kräfte tätig und man kann die Ergebnisse als eine Bestätigung für die Annahme gelten lassen, daß der Molekularverband nicht nur durch die Absorption ultravioletter Strahlung gelockert wird, sondern — im Falle der stillen Entladungen — auch durch kathodochemische Wirkung, d. i. durch den Anprall freier Elektronen [1]).

3. Zersetzung von Stickoxyden.

Ebenfalls anknüpfend an eine von Berthelot [2]) gefundene Tatsache, nämlich die beim Durchgang stiller Entladungen unter Volumverminderung stattfindende Zersetzung des Stickoxyds in Sauerstoff und Stickoxydul

$$4\,NO = O_2 + 2\,N_2O$$

unterwirft Regener das Stickoxyd im Differentialapparat von Warburg der Einwirkung ultravioletten Lichtes. Er gibt als Resultat lediglich die qualitative Beobachtung, daß sich auch hier eine Zersetzung unter Volumverminderung zeigt, die vermutlich dem gleichen Vorgange wie bei Berthelot entspricht.

1) Vgl. dazu auch J. Stark, dieses Jahrb. 6, 175, 1909.
2) M. Berthelot, C. R. 82, 1360, 1876.

Endlich zeigte Regener noch, daß auch das Stickoxydul unter der Einwirkung stiller Entladungen und des ultravioletten Lichtes die gleiche Zersetzung erfährt. In beiden Fällen trat Volumvermehrung ein. Außerdem bildeten sich gelbbraune Dämpfe, die sich spektroskopisch als Stickstoffdioxyd erwiesen. Es dürfte also in beiden Fällen die Reaktion

$$4 N_2 O = 2 NO_2 + 3 N_2$$

erfolgen. Auch hier werden lediglich qualitative Beobachtungen mitgeteilt.

4. Andere qualitative Angaben.

Über einige Reaktionen gasförmiger Systeme im ultravioletten Lichte berichtet H. Thiele [1]). Er bedient sich einer Anordnung, deren wesentlicher Teil in Fig. 4 abgebildet ist.

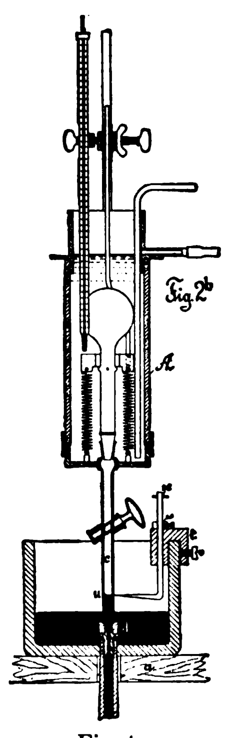


Fig. 4.

Ein Quarzkolben ist vermittelst eines Schliffes, dessen Teile durch Federn zusammengepreßt werden, in ein Glasrohr mit Hahn eingesetzt.

1) H. Thiele, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 2472, 1909.

Durch die Bohrung des Hahnes kann zur Füllung des Kolbens mit dem zu untersuchenden Gase ein Glasrohr geführt werden. Der Abschluß bei geöffnetem Hahn geschieht durch Quecksilber. Das damit gefüllte Rohr kommuniziert mit einem anderen, welches als Barometerrohr ausgebildet ist und an die Luftpumpe angeschlossen ist. Es dient als Meßrohr für die Druckänderung im Quarzkolben, unterhalb dessen das Quecksilberniveau konstant gehalten wird. Während der Messungen vor und nach der Bestrahlung wird über den Quarzkolben ein Glasmantel geschoben und von Wasser durchströmt. Die Bestrahlung erfolgt ohne diesen Glasmantel von der einen Seite her durch das Licht einer gewöhnlichen Hochspannungslampe von Heraeus. Starke Erwärmung wird dadurch vermieden, daß der Quarzkolben während der Versuche von einer Schicht Leitungswasser überrieselt wird. Die Anordnung ist wegen der starken Inhomogenität des Lichtfeldes für quantitative Untersuchungen nicht geeignet, für die rein qualitative Feststellung, ob im Lichte Umsetzungen eintreten und auch für Schlüsse auf deren chemische Natur erweist sie sich als verwendbar. Von Thiele sind damit nur einige katalytische Wirkungen des ultravioletten Lichtes beobachtet worden: die Beschleunigung der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, von Kohlenoxyd und Sauerstoff und der Vorgang des Deaconprozesses, die Oxydation der Salzsäure. Bemerkenswert ist, daß diese Reaktionen auch bei scharfer Trocknung der Gase mit Phosphorpentoxyd durch Licht beschleunigt wurden.

Eine Reihe von qualitativen Beobachtungen über Reaktionen von Gasen im ultravioletten Lichte wird von Smits und Aten[1]) mitgeteilt. Sie sind ausgeführt in der primitiven Anordnung, die von A. Coehn und A. Wassiljewa[2]) für den Zweck eines Vorlesungsversuches angegeben worden sind. Das zu untersuchende Gas wird dabei durch ein parallel dem Leuchtrohr der Hochspannungslampe von Heraeus liegendes Quarzrohr hindurchgeführt und in das zum Nachweis eingetretener Zersetzung dienende Reagens eingeleitet. Leitend für die Versuche ist der Grundgedanke der Arbeit von Warburg und Regener (deren Untersuchung aber die Verfasser nicht zu kennen scheinen), daß eine gewisse Analogie zwischen den Wirkungen stiller Entladungen und ultravioletter Strahlen besteht. Es werden dementsprechend dieselben Gase in der oben angedeuteten Anordnung

1) A. Smits u. A. H. W. Aten, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 264, 1910.

2) A. Coehn und A. Wassiljewa, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **42**, 3183, 1909.

und auch in einem gewöhnlichen Ozonisator untersucht. In nachfolgender Tabelle sind die Resultate zusammengestellt. Ein + bedeutet, daß die Reaktion in der angegebenen Richtung verlief, + + daß das mit besonderer Deutlichkeit geschah, — bedeutet, daß keine Reaktion zu beobachten war.

Reaktion	Beleuchtung	Stille Entladung	Bemerkungen
$2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$ . .		+	
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ . .			
$2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$.	+ +	+ +	
$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$.			
$2HJ \rightarrow H_2 + J_2$ . . .	+ +	+ +	Große Menge Wasserstoff
$H_2 + J_2 \rightarrow 2HJ$ . . .			
$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ . .		—	Temperatur etwa 102°
$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ . .		Explos.	Bei Beleuchtung konnte die Bildung von H_2S und H_2Se nicht bewiesen werden. Es ist zu bemerken, daß der feste S und Se durch die Wärme der Lampe schnell verdampften
$H_2S \rightarrow H_2 + S$	+ +	+ +	
$H_2 + S \rightarrow H_2S$	—	+	
$H_2Se \rightarrow H_2 + Se$ . . .	+ +	+ +	
$H_2 + Se \rightarrow H_2Se$ . . .	—	+	
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$.	—	+	
$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$.	+	+	
$2PH_3 \rightarrow 2P + 3H_2$.	+ +	+ +	Abscheidung von rotem P oder $P_{12}H_6$
$2P + 3H_2 \rightarrow 2PH_3$.	+ +	+ +	Starke PH_3-Reaktion mit $AgNO_3$
$2AsH_3 \rightarrow 2As + 3H_2$	+ +	+ +	
$2As + 3H_2 \rightarrow 2AsH_3$	+	+ +	
$2SbH_3 \rightarrow 2Sb + 3H_2$	+ +	+ +	Starker Antimonspiegel
$2Sb + 3H_2 \rightarrow 2SbH_3$	+	+	Mit $AgNO_2$ schwache SbH_3-Reaktion

Die Tabelle ist hier der Vollständigkeit wegen abgedruckt, aber der Referent möchte nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß ihm die Angaben wenig zuverlässig erscheinen. Die Verfasser bemerken selbst ausdrücklich, daß man ihre „negativen Ergebnisse mit einiger Reserve aufnehmen soll, weil es mehrmals vorgekommen ist, daß eine Reaktion zu wiederholten Malen nicht nachzuweisen war, später aber sehr deutlich zum Vorschein kam“. Es dürften nicht nur die negativen, sondern auch ein Teil der positiven Ergebnisse sich bei näherer Prüfung als unzutreffend erweisen. Die Verfasser vergleichen ferner — wie das auch sonst schon geschehen ist — die photochemischen Gleichgewichte bei gewöhnlicher Temperatur mit den thermischen Gleich-

gewichten bei sehr hohen Temperaturen und fügen hinzu, aus der Übereinstimmung werde „sofort deutlich, daß die photochemischen Gleichgewichte sich mit enormer Geschwindigkeit einstellen“. Davon kann nicht die Rede sein: wie verschiedene im vorstehenden genannte und weiter unten noch aufzuführende Beispiele zeigen, erfolgt die Einstellung photochemischer Gleichgewichte häufig mit auffallend geringer Geschwindigkeit.

Die praktisch wichtigste aller photochemischen Reaktionen, die Bildung und Zerlegung der Kohlensäure ist von zwei Seiten in hier in Betracht kommender Weise bearbeitet worden. Auch dabei haben sich indessen nur qualitative Resultate ergeben, die aber die Möglichkeit der Ermittelung eines von beiden Seiten erreichbaren photochemischen Gleichgewichtes $2CO + O_2 \leftrightarrows 2CO_2$ nahe rücken.

In den Pflanzen findet die Kohlensäurezerlegung nur in Gegenwart von Chlorophyll statt und zwar wirken dabei nach Engelmann alle Teile des sichtbaren Spektrums nach Maßgabe ihrer Absorption in den verschieden gefärbten Zellen. Es gelingt nicht, diesen Vorgang außerhalb der Zelle nachzuahmen und etwa mit Chlorophyll als Sensibilisator eine dauernde Kohlensäurezerlegung im sichtbaren Lichte durchzuführen.

Nachdem nun aber bei der Kohlensäure stille Entladungen, sowohl zur Bildung aus den Komponenten, wie zur Zersetzung geführt haben, war es nach dem früher Mitgeteilten wahrscheinlich, daß ultraviolette Strahlung auch hier in ähnlicher Weise wirksam sein würde.

Chapman, Chadwick und Ramsbottom[1]) bedienen sich der Quecksilberlampe in ähnlicher Anordnung, wie sie Seite 610 in Fig. 3 abgebildet ist. Ihre Untersuchung ist oben beim Ozon erwähnt und dort ist auch die Ursache erörtert worden, durch welche es unentschieden bleibt, ob ihre Resultate mehr dem ultravioletten Licht oder mehr den gleichzeitig in der Anordnung vorhandenen stillen Entladungen zuzuschreiben sind. Das Hauptinteresse der Verfasser ist dem Einflusse der Feuchtigkeit auf die Vorgänge der Bildung und Zersetzung zugewendet. Von Dixon war gefunden worden, daß Kohlenoxyd und Sauerstoff bei vollständiger Trocknung nicht miteinander reagieren. Es sollte festgestellt werden, ob das auch bei Einwirkung der Gase unter dem Einfluß der Bestrahlung der Fall sei. Ein Gemisch aus gleichen Volumina beider Gase — d. h. also, da $2CO + O_2 = 2CO_2$, ein Ge-

1) D. L. Chapman, S. Chadwick und J. E. Ramsbottom, Journ. Chem. Soc. **91**, I, 942, 1907.

misch mit erheblichem Sauerstoffüberschuß — wurde in der früher (S. 613) geschilderten Weise belichtet. Nach Trocknung der Gase mit konzentrierter Schwefelsäure entstanden 11,78 Proz. Kohlensäure (neben 19,30 Proz. Ozon), nach Trocknung mit Phosphorpentoxyd 9,67 Proz. Kohlensäure (neben 18,59 Proz. Ozon), nach Sättigung der Gase mit Wasserdampf 27,90 Proz. Kohlensäure (neben 1,31 Proz. Ozon).

Die umgekehrte Reaktion, die Zerlegung der Kohlensäure, führte, wenn das Gas trocken war, bei Atmosphärendruck bis zu 2,6 bis 3 Proz. Kohlenoxyd und Sauerstoff, bei geringerem Druck (36 mm) wurden 46 Proz. zersetzt (nach 45 Stunden Belichtung in der früher angegebenen intermittierenden Art). Wurde dagegen feuchte Kohlensäure derselben Einwirkung unterworfen, so fand weder bei Atmosphärendruck noch bei kleineren Drucken Zersetzung statt.

Die Verfasser gelangen zu der Ansicht, daß hier das Gleichgewicht durch den Wasserdampf geändert sei. Und da sie ausdrücklich den Wasserdampf nur als Katalysator (wie bei der Einstellung des thermischen Kohlenoxydsauerstoffgleichgewichts) ansehen, so glauben sie schließen zu dürfen, daß im Gegensatz zu den thermischen photochemische Gleichgewichte durch Katalysatoren verschoben werden können. „When the reaction is photochemical, the position of equilibrium is not independent of the catalyst, as the above experiments demonstrate.“ Ohne allgemein eine solche Möglichkeit von der Hand weisen zu wollen, muß man doch einwenden, daß in dem vorliegenden Falle die Rolle des Wasserdampfes anders beurteilt werden muß. Wasserdampf ist hier nicht Katalysator, sondern er nimmt selbst am Gleichgewicht teil. Wie wir später sehen werden, wird er selbst durch ultraviolettes Licht nicht unerheblich zersetzt und so wird der Endzustand unter Mitwirkung des Wasserdampfes ein anderer sein als ohne ihn.

Bereits erwähnt wurde der gegen diese letzten Versuche insgesamt zu erhebende Einwand, daß die Übereinanderlagerung der Wirkungen stiller Entladungen und ultravioletter Strahlung eine einfache Deutung der Resultate nicht zuläßt. Die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im ultravioletten Licht ist ja durch die Versuche von Thiele erwiesen, aber der einwandfreie Nachweis für den entgegengesetzten Vorgang war noch zu erbringen. Die Absicht verfolgte ein Versuch von Herchfinkel[1]). Er füllte zwei Glasballons von etwa 80 ccm Inhalt mit reiner, über Phosphorpentoxyd getrockneter Kohlensäure.

1) H. Herchfinkel, Compt. rend. 149, I, 395, 1909.

An den einen Glasballon war ein Quarzrohr angesetzt. In beiden befand sich etwas Quecksilber zur Absorption des entstehenden Sauerstoffs. Nach mehrere Tage währender Bestrahlung beider Gefäße mit dem Lichte einer Quarzlampe zeigte sich die Kohlensäure in dem Glasballon ohne Ansatz unverändert, in dem mit Quarzansatz versehenen hatten sich etwa 260 mm^3 Kohlenoxyd gebildet, während sich das Quecksilber mit gelbem Oxyd bedeckt hatte. Qualitativ ist die Zersetzung der Kohlensäure durch ultraviolette Strahlung damit erwiesen. Aber für die Lage des Gleichgewichtes gibt der Versuch auch nicht einen annähernden Hinweis, da durch die Anwesenheit des den Sauerstoff bindenden Quecksilbers eine Komponente aus dem System entfernt worden ist. Die wichtige und in verschiedener Hinsicht Interesse bietende Aufgabe, die Verschiebung des Kohlensäuregleichgewichts im ultravioletten Lichte zu ermitteln, ist also erst noch in Angriff zu nehmen.

Eine Reihe von qualitativen Angaben über die Einwirkung des ultravioletten Lichtes der Quarzlampe auf Gase machen D. Berthelot und H. Gandechon[1]). Sie finden bei einigen Gasen nach lange andauernder Belichtung eine Volumenabnahme. So beim Azetylen, welches im Licht ein festes Polymerisationsprodukt bildet, beim Äthylen, das sich zu einem flüssig-wachsartigen Stoff polymerisiert und beim Cyan, aus dem Paracyan sich abscheidet. Die Polymerisation bleibt in allen Fällen aus, wenn gleichzeitig Sauerstoff zugegen ist: es findet dann Oxydation statt. Dabei entstehen aus Azetylen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure, aus Äthylen dieselben Produkte und dazu Azetylen. Cyan und Sauerstoff geben Kohlensäure und Stickstoff; Ammoniak und Sauerstoff führen zu Stickstoff, Wasserstoff und Wasser. Die Gase befanden sich bei der Bestrahlung über Quecksilber und reagierten in einzelnen Fällen mit diesem. Die Verfasser hätten in mehreren der hier besprochenen — ihnen unbekannt gebliebenen — Arbeiten leicht zweckmäßigere Anordnungen finden und auch feststellen können, daß verschiedene der von ihnen als neu mitgeteilten Reaktionen bereits eingehend studiert worden sind, so die Zerlegung von N_2O, die Zerlegung und die Oxydation von SO_2, die Bildung von Wasser aus den Elementen usw. Zudem scheint die von ihnen verwendete Lichtquelle wenig wirksam gewesen zu sein. Eine geringe Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff wurde — nachdem der Vorgang in der ersten Arbeit überhaupt in Abrede gestellt war — später nach $13\frac{1}{2}$-

1) Daniel Berthelot u. Henri Gandechon, Compt. rend. **150**, 1169, 1327, 1517, 1690 (1910).

ständiger Bestrahlung gefunden. Der Referent[1]) erreichte in seiner Anordnung die einer nahezu quantitativen Vereinigung entsprechende Gleichgewichtseinstellung in wenigen Minuten. Den umgekehrten Vorgang, die Wasserdampfzersetzung glaubten die Verfasser nur in der Weise merklich machen zu können, daß sie das eine der Zersetzungsprodukte aus dem System entfernten und auch die zerlegende Wirkung des Lichts auf die Kohlensäure konnten sie nur auf diese — eine Untersuchung des Gleichgewichts ausschließende — Weise feststellen. Kohlenoxyd und Wasserstoff lieferten — wie das schon früher beim Durchgang stiller Entladungen gefunden war — Formaldehyd, der sich polymerisierte und Kohlenoxyd und Ammoniak führten zu Formamid.

5. Quantitative Feststellung eines photochemischen Gleichgewichtes am Schwefeltrioxyd.

Die Untersuchung eines photochemischen Gleichgewichtes auf der Grundlage des chemischen Massenwirkungsgesetzes ist an der Bildung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff durchgeführt worden, nachdem die Beeinflussung dieses Systems durch ultraviolettes Licht aufgefunden war[2]).

Zu dem Versuch diente die in Fig. 5 dargestellte Anordnung, welche den Vorteil allseitiger, gleichmäßiger Bestrahlung mit demjenigen der Unabhängigkeit des Reaktionsraumes von der Lampentemperatur verbindet. Sie hat sich allgemein für das Studium photochemischer Gleichgewichte geeignet erwiesen und soll daher hier in Kürze beschrieben werden.

Die Quarzteile der Anordnung sind in durchbrochenen Linien angegeben. Das doppelwandige Vakuumquarzgefäß *II*, *III* ist unten bei *S* mit Hilfe einer Siegellackkittung, oben bei *a* durch einen Quecksilberschliff in das Glasgefäß *IV* eingesetzt. Unten bei *E* und oben in der kugelförmigen Erweiterung befindet sich Quecksilber, das untere bildet die Kathode, das obere die Anode. Die Zündung geschieht mit Hilfe eines Induktoriums. Die Lampe brennt mit einer Spannung von zirka 25 Volt und ist für Stromstärken von 4—10 Amp. benutzbar. Für die Belichtung strömender Gase wird in das Quarzgefäß *II*, *III* das unten geschlossene Quarzrohr *I* gebracht, in welches für die Zu- und Abführung der Gase eine Anordnung aus Glas nach Art einer Gaswasch-

1) A. Coehn, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 880, 1910.

2) A. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 545, 1907; H. Becker, Dissertation. Göttingen 1908; A. Coehn u. H. Becker, Zeitschr. f. physikal. Chem. **70**, 88, 1909.

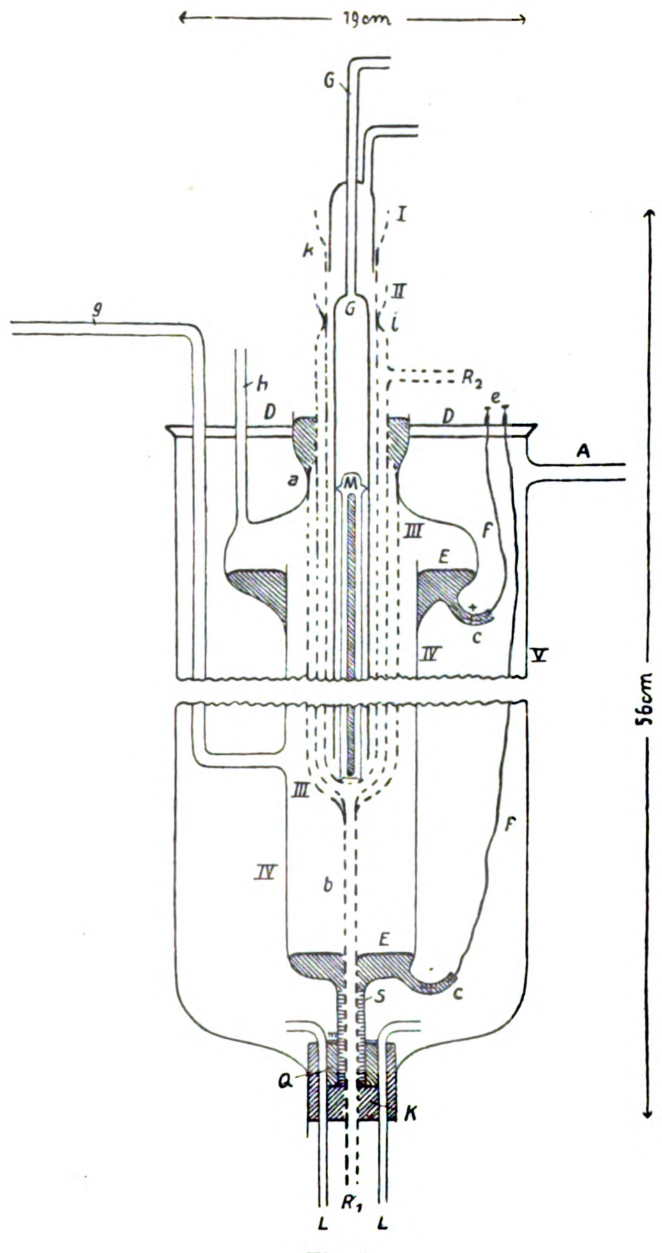

19 cm
G
I
k
II
G
i
g
R2
h
e
D
D
A
a
M
III
F
E
c
IV
V
56 cm
III
F
IV
b
E
S
c
Q
K
R1
L
L

Fig. 5.

flasche eingesetzt werden kann. Eine ruhige und regelmäßige Bewegung des Lichtbogens wird erzielt, indem man ihn mit Hilfe eines in das Zentrum der Anordnung gebrachten, in ein Glasrohr eingeschmolzenen Magneten M rotieren läßt. Beliebige Temperaturen unter 100° im Innern können dadurch hergestellt werden, daß man Wasser (welches für ultraviolette Strahlen vollkommen durchlässig ist) von der gewünschten Temperatur unten bei R_1 eintreten und bei R_2 austreten läßt. Ohne Kühlung nimmt der Innenraum durch die Lampenwärme eine Temperatur von ca. 150° an. Aus Versuchen bei 50° und 150° war der S. 593 angegebene Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet worden.

Es lag zunächst kein Anlaß vor zu der Annahme, daß das Licht auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff anders als katalytisch wirken würde. Es wurde dementsprechend nur eine beschleunigte Einstellung des gewöhnlichen Dunkelgleichgewichts, d. i. eine praktisch vollständige Umsetzung zu Schwefeltrioxyd erwartet. Entgegen dieser Erwartung aber konnte die mit Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit wachsende Ausbeute auch beim langsamsten Hindurchführen der Gase nicht über zirka 65 Proz. Schwefeltrioxyd gesteigert werden. Das Ergebnis änderte sich nicht bei der Untersuchung ruhender Gase. Zu dieser wurden immer 6 Quarzröhren von 20 cm Länge und 2 cm Durchmesser mit kapillaren Enden mit demselben Gasgemisch gefüllt, zugeschmolzen und im Inneren der Anordnung belichtet. Auch dabei überstieg die maximale Ausbeute niemals 65 Proz. Es drängte sich also die Vermutung auf, daß hier ein Gleichgewicht vorliegt und es wurde versucht, dieses von der anderen Seite her zu erreichen.

Dazu wurden dieselben Quarzröhren mit gasförmigem Schwefeltrioxyd gefüllt und wie vorher dem Lichte ausgesetzt. Das Ergebnis entsprach der gemachten Annahme: Schwefeltrioxyd wurde im Lichte bis zu 35 Proz. zersetzt. Damit ist ein „photochemisches Gleichgewicht“ in einem gasförmigen System festgelegt und für die weitere Untersuchung desselben ist die Frage maßgebend, ob das Massenwirkungsgesetz auf dieses Gleichgewicht anwendbar ist. Denn die Nichtanwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit — wir haben oben gesehen, daß deren Größe vermutlich durch andere Faktoren als durch die Konzentration der reagierenden Stoffe gegeben ist — schließt natürlich nicht die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für den Gleichgewichtszustand aus. Die Prüfung geschieht, indem man die Gleichgewichtskonstante aufsucht und untersucht, ob diese bei veränderter Konzentration der beteiligten Stoffe ihren Wert behält.

In welchem Maße das der Fall ist, zeigt die folgende Tabelle:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Nr.	O_2 anfgs.	SO_2 anfgs.	Vol.	$SO_2:O_2$ anfgs.	O_2 im Gleichgewicht	SO_2 im Gleichgewicht	SO_3 im Gleichgewicht	$K . 10^6$	
1	1,0099	1,2046	60,9	1:0,838	0,6177	0,4203	0,7844	2,9	gleichzeitig gefüllt (1, 2)
2	1,0509	1,3023	63,5	1:0,807	0,6229	0,4463	0,8560	2,7	
3	0,8872	1,4105	60,8	1:0,629	0,4648	0,5658	0,8448	3,4	
4	1,0579	1,5989	63,5	1:0,662	0,5420	0,5670	1,0319	2,6	
5	1,8571	0,7362	63,8	1:2,523	1,5851	0,1921	0,5442	3,1	gleichzeitig gefüllt (5, 6, 7)
6	1,8769	0,7285	63,5	1:2,577	1,6097	0,1940	0,5345	3,4	
7	1,9695	0,7732	67,0	1:2,547	1,8763	0,1667	0,5864	2,5	
8	1,6601	1,1090	67,0	1:1,497	1,2728	0,3345	0,7746	3,5	gleichzeitig gefüllt (8, 9, 10)
9	1,5582	1,0766	63,8	1:1,447	1,1873	0,3349	0,7418	3,8	
10	1,5158	1,1137	63,7	1:1,360	1,131	0,3444	0,7693	3,6	
11	1,0815	1,4543	61,7	1:0,744	0,6294	0,5501	0,9042	3,8	
12	1,2895	1,2602	61,4	1:1,023	0,8513	0,3839	0,8763	2,7	
13	1,9605	0,5525	61,8	1:3,567	1,7488	0,1290	0,4235	2,6	
									Mittel $3,1 . 10^{-6}$

Sie gibt die Versuchsdaten für die **Bildung** von Schwefeltrioxyd. Die Mengen (im Anfang Spalte 2, 3; im Gleichgewichte 6, 7, 8) sind in Millimolen gegeben. Spalte 9 enthält die nach dem Massenwirkungsgesetz berechnete Gleichgewichtskonstante. Es ist

$$K = \frac{O_2 \cdot (SO_2)^2}{V \cdot (SO_3)^2},$$

wo O_2, SO_2 und SO_3 die im Gleichgewicht vorhandenen absoluten Mengen in Grammolekülen bedeuten und V das Volumen des Reaktionsraumes in ccm bezeichnet. Das der Reaktionsgleichung entsprechende Verhältnis von Schwefeldioxyd zu Sauerstoff ist 1:0,5. Es wurde stets mit Sauerstoffüberschuß gearbeitet, um die Reaktion

$$3 SO_2 = 2 SO_3 + S$$

auszuschließen. Wie aus Spalte 5 zu ersehen ist, wurde das Verhältnis $SO_2 : O_2$ variiert von 1:0,629 bis 1:3,567. (Weitere Vergrößerung des Sauerstoffüberschusses hätte den Schwefeldioxydgehalt zu sehr herabgesetzt und damit die Titration ungenau gemacht.) Spalte 9 zeigt, daß die Forderung des Massenwirkungsgesetzes — Konstanz von K bei Änderung der Konzentration der Komponenten — erfüllt ist. Die geringen Schwankungen von K sind nicht abhängig von der Konzentration.

Versuche, das Gleichgewicht von der anderen Seite, durch Zer-

setzung des Schwefeltrioxyds, im Lichte zu erreichen, führten zu dem folgenden Ergebnis:

1	2	3	4	5	6	7	
Nr.	SO_3 anfgs.	Vol.	O_2 im Gleichgewicht	SO_2	SO_3	$K \cdot 10^6$	
1	2,3826	60,7	0,4544	0,8797	1,5029	2,6	
2	1,899	63,6	0,3998	0,794	1,105	3,2	
3	2,5742	66,7	0,467	0,973	1,601	2,6	
4	3,5268	63,7	0,5999	1,1603	2,3665	2,3	
							Mittel $2,7 \cdot 10^{-6}$

Nimmt man aus den Gleichgewichtswerten beider Versuchsreihen das Mittel, so ergibt sich

$$K = 2,9 \cdot 10^{-6}.$$

Die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf das photochemische Gleichgewicht

$$2 SO_2 + O_2 \leftrightarrows 2 SO_3$$

erscheint hiernach bewiesen.

6. Das Lichtgleichgewicht des Chlorwasserstoffs.

Nachdem es beim Schwefeltrioxyd gelungen war, ein photochemisches Gleichgewicht festzustellen, das sich von beiden Seiten erreichen läßt, das zudem dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, mußte es das nächste Bestreben sein, andere für derartige Untersuchungen geeignete Fälle ausfindig zu machen.

Besonderes Interesse bot es, die klassische Reaktion der Photochemie unter diesem Gesichtspunkte zu untersuchen. Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff war bisher nur im sichtbaren Licht geprüft worden. Dabei aber wurde nur eine katalytische Wirkung der strahlenden Energie festgestellt: die beschleunigte Erreichung des gewöhnlichen Dunkelgleichgewichts. Die Chlorknallgasvereinigung wird gewöhnlich als der Typus katalytischer Lichtreaktionen angeführt[1]), daß sie das aber nur für die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes ist, lehrt die Untersuchung im ultravioletten Licht[2]).

Qualitativ ließ sich die Gleichgewichtsverschiebung bei ultravioletter Bestrahlung gegenüber dem Dunkelgleichgewicht, in welchem bei gewöhnlicher Temperatur der Chlorwasserstoff praktisch unzersetzt ist, in ein-

1) H. v. Helmholtz, Erhaltung der Kraft, S. 25, 1847; E. Warburg, Verhandlgn. d. Deutsch. physikal. Ges. 9, 753, 1907.

2) A. Coehn u. A. Wassiljewa, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 42, 3813, 1909.

facher Weise dadurch feststellen, daß reines luftfreies Chlorwasserstoffgas durch ein Quarzrohr an der Quecksilberlampe vorübergeführt wurde. Beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung ließ sich dann freies Chlor nachweisen und man konnte in kurzer Zeit einige Kubikzentimenter Wasserstoff auffangen und nach Hinzufügen von Luft durch Explosion identifizieren. Die Gleichgewichtsverschiebung findet merklich nur unter Einwirkung der von Quarz durchgelassenen Wellen statt; in dem nur für die größeren Wellenlängen des Ultraviolett durchlässigen Uviolglas tritt keine Zersetzung ein.

Zur quantitativen Ermittelung des sich im Lichte einstellenden Gleichgewichts bediente man sich derselben Anordnung, welche für die Untersuchung des Schwefeltrioxydgleichgewichtes benutzt worden war. Chlorwasserstoffgas wurde durch eine im zentralen Teil der Quarzlampe (Fig. 5, S. 623) befindliches Quarzrohr mit kapillaren Ansätzen geleitet. Die für die Ableitung des Gases dienende Kapillare war geschwärzt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel würde die bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eintretende Zersetzung nicht bemerkt werden, da am Tageslicht sich die Zersetzungsprodukte wieder vereinigen würden. Es wurde bei einer Lichtstärke, bei welchem die Konstante des Schwefeltrioxydgleichgewichts

$$K = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = 2{,}9 \cdot 10^{-6}$$

betrug (entsprechend einer Zersetzung von 35 Proz. SO_3) die Konstante des Chlorwasserstoffs gefunden zu

$$K = \frac{[H_2] \cdot [Cl_2]}{[HCl]^2} = 6{,}25 \cdot 10^{-6}$$

(entsprechend einer Zersetzung von 0,25 Proz. HCl).

7. Das Lichtgleichgewicht des Phosgens.

Daran anschließend gelangte die ganz analoge von Davy entdeckte und seitdem in zahlreichen Arbeiten behandelte Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Chlor im Lichte zur Untersuchung[1]). Wie bei dem Chlorwasserstoff liegt das thermische Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur so, daß keine Zersetzung nachweisbar ist. Eine eventuell eintretende Verschiebung des Gleichgewichtes durch Licht glaubte Weigert[2]) besonders gut fassen zu können, wenn er die Einwirkung des Lichtes bei so hoher Temperatur untersuchte, daß im thermischen

1) A. Coehn u. H. Becker, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**, 130, 1910.
2) F. Weigert, Ann. d. Phys. **24**, 55, 1907.

Gleichgewichte bereits eine bequem meßbare Zersetzung eingetreten ist. Er erhitzte also Phosgengas auf 500^0, wo es im Gleichgewicht zu ca. 65 Proz. zerfallen ist. Weigert erwartete in Anlehnung an einen von Wildermann[1]) ausgesprochenen, aber experimentell nicht bewiesenen Satz, „daß die Dissoziation des Phosgens, welches als farbloser Körper nur sehr wenig Licht absorbiert, durch die Bestrahlung zurückgedrängt würde“. Die Versuche ergaben jedoch keine solche Gleichgewichtsverschiebung, sondern zeigten, daß das sichtbare Licht an dem System lediglich eine katalytische Wirkung ausübt, indem die Einstellung des gewöhnlichen Dunkelgleichgewichtes von beiden Seiten her beschleunigt wird.

Nachdem aber an dem thermisch erst bei 1600^0 sich merklich dissoziierenden Chlorwasserstoff durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eine Gleichgewichtsverschiebung sich hatte erzielen lassen, war zu vermuten, daß die Beeinflussung bei dem thermisch so viel leichter aufspaltbaren Chlorkohlenoxyd viel weitergehend sein würde, und zwar in umgekehrter Richtung, als von Wildermann und Weigert angenommen worden war. Bei den Versuchen wurde Chlorkohlenoxyd durch ein Quarzrohr an der Quarzlampe vorübergeführt und darauf in Wasser eingeleitet, wo es in bekannter Weise in Kohlensäure und Salzsäure zerfällt:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Man ist also sicher, daß keine Luft mehr, sondern nur $COCl_2$ das Quarzrohr passiert, wenn sich über einer mit Kalilauge gefüllten Vorlage kein Gas mehr ansammelt. Nach dem Zünden der Lampe tritt der Zerfall $COCl_2 = CO + Cl_2$ ein und es sammelt sich das in der Kalilauge nicht absorbierbare Kohlenoxyd und wird nach Hinzufügen von Luft durch Explosion identifiziert. Die erhaltene Zersetzung betrug 3,3 bis 4 Proz. Über die genaue Lage des von beiden Seiten her erreichten Gleichgewichtes sind noch keine Angaben gemacht worden.

8. Das Lichtgleichgewicht des Knallgaswasserdampfs.

In mehrfacher Hinsicht von Interesse erscheint der Versuch, bei dem System Knallgas-Wasserdampf ein photochemisches Gleichgewicht aufzufinden. Von verschiedenen katalytischen Wirkungen des sichtbaren Lichtes ist bekannt, daß sie ebenso wie andere chemische Wirkungen nur bei Anwesenheit von Wasserdampf verlaufen. Prings-

1) M. Wildermann, Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 257, 1903.

heim[1]) konnte zeigen, daß die Vereinigung von scharf getrocknetem Wasserstoff und Chlor bei Bestrahlung auch mit intensivem Sonnenlicht ausbleibt, während dasselbe Licht bei Anwesenheit einer Spur Feuchtigkeit heftige Explosion des Gasgemisches hervorbringt. Die Frage war, ob Reaktionen, die im sichtbaren Licht überhaupt nicht merklich, sondern nur im ultravioletten Lichte verlaufen, auch diesen Einfluß der Feuchtigkeit aufweisen. F. Fischer und F. Braehmer[2]) haben eine solche Prüfung beim Ozon in Angriff genommen, aber, wie sie angeben, bisher nicht zu eindeutigen Ergebnissen führen können. Dagegen konnte bei Gelegenheit der Untersuchung des Schwefeltri-

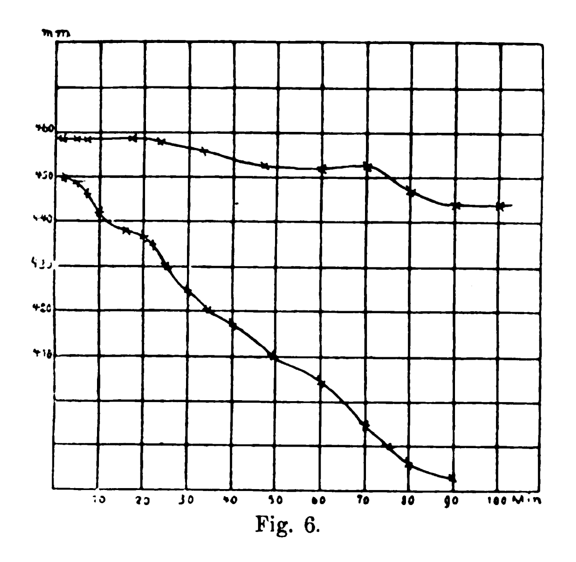


Fig. 6.

oxydgleichgewichtes von A. Coehn und H. Becker[3]) gezeigt werden, daß bei scharfer Trocknung der Gase auch die Wirkung des hier allein sich betätigenden ultravioletten Lichtes ausblieb.

Da bei dem Vorgange

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

eine Kontraktion stattfindet, so konnte der Fortgang der Reaktion an der Änderung des Volumens verfolgt werden. Bei einer Temperatur von 50° — um die Ausscheidung von SO_3 zu verhüten — wurde der im Diagramm (Fig. 6) dargestellte Verlauf erhalten.

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **32**, 384, 1887.
2) Physikal. Zeitschr. **6**, 576, 1905.
3) Zeitschr. f. physikal. Chem. **70**, 88, 1909.

Die obere Kurve (deren geringe Neigung auf Temperatureinfluß zurückzuführen ist — andere Fälle zeigten ein ebenso schwaches Ansteigen) gilt für das mit Phosphorpentoxyd getrocknete Gasgemisch, die untere Kurve gibt den Verlauf bei Anwesenheit geringer Spuren von Wasserdampf. Man erkennt, daß die Reaktion im ersten Falle auch nach 100 Minuten noch nicht merklich verläuft, während sie im zweiten Falle sofort einsetzt und stetigen Verlauf zeigt.

Für die theoretische Behandlung solcher Gleichgewichte ist es nun von Wichtigkeit zu wissen, ob der Wasserdampf wie bei den Dunkelreaktionen lediglich eine katalytische Wirkung ausübt, sei es, daß er als Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante wirkt, in welchem die eigentliche Reaktion sich vollzieht, sei es, daß er die Entstehung leicht wieder zerfallender Zwischenprodukte veranlaßt. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der Wasserdampf selbst durch das ultraviolette Licht zerlegt wird und daß dann seine Zersetzungsprodukte an dem sich einstellenden Gleichgewichte des Systems teilnehmen.

Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff unter dem Einflusse ultravioletten Lichtes ist qualitativ von H. Thiele[1]) nachgewiesen worden. Er fand, daß ein Knallgas-Volumen bei 13° in drei Stunden sich um 3,6 Proz. kontrahierte. Die Frage nach der Existenz eines photochemischen Gleichgewichts, d. h. also nach dem Grenzzustande, bis zu welchem die Vereinigung fortschreitet und nach der Erreichbarkeit des gleichen Punktes von der andern Seite her wurde von A. Coehn[2]) behandelt. Auch für diese Versuche diente die für die Schwefeltrioxyd-Versuche konstruierte Quecksilberlampe, welche gleichmäßige Bestrahlung bei konstanter Temperatur im nahezu „homogenen Lichtfelde“ gestattet.

Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff wurde untersucht, indem zwei Knallgasvoltameter in denselben Stromkreis geschaltet und das Gas des einen vor dem Auffangen durch das Innere der Lampe geleitet wurde. Vor dem Zünden der Lampe sind beide aufgefangene Gasvolumina gleich; im ultravioletten Lichte aber findet bei einer Temperatur von 150° so weitgehende Vereinigung zu Wasserdampf statt, daß — bei einer Strömungsgeschwindigkeit, die zur Gleichgewichtseinstellung genügend gering ist — überhaupt kein Knallgas mehr wahrgenommen wird während einer Zeit, die zur Entwicklung von 100 ccm des unbestrahlten Gases ausreicht.

1) H. Thiele, Zeitschr. f. angew. Chem. **22**, 2472, 1909.
2) A. Coehn, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **48**, 880, 1910.

Die thermische Dissoziation des Wasserdampfes ist — wie aus den Messungen von Nernst und v. Wartenberg[1]) zu extrapolieren ist — bei 150° so weit unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit (kleiner als 10^{-30} Proz.), daß die Gleichgewichtsverschiebung durch das ultraviolette Licht schon sehr erheblich sein könnte, ohne daß die Dissoziation jene Grenze zu überschreiten brauchte. Die Größe des Arbeitsbetrages aber, welchen das ultraviolette Licht an den früher behandelten Systemen leistet, ließ auch hier den Versuch nicht aussichtslos erscheinen, ein vom Dunkelgleichgewicht verschiedenes Lichtgleichgewicht aufzufinden.

Es wurde dazu Wasserdampf in langsamem Strome durch eine Quarzkapillare, die mit einem Heizdraht umwickelt war, in ein 2 cm weites und 20 cm langes Quarzrohr geführt, welches sich im Innenraum der Quecksilberlampe befand und von da durch eine ebenfalls geheizte Kapillare zu einem mit Quecksilber gefüllten Eudiometer, in welchem der hindurchgegangene Wasserdampf als flüssiges Wasser und darüber das sich ansammelnde Gas meßbar wurde. Dieses Gas enthielt wegen der gleichen Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser stets einen Überschuß an Wasserstoff. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurde eine Zersetzung des Wasserdampfes gefunden, die im Mittel 0,2 Proz. betrug[2]). Der Zustand des vom ultravioletten Licht der angewandten Stärke bestrahlten Wasserdampfs ist demnach der gleiche, wie er sich im thermischen Gleichgewicht nach den Messungen von Nernst und v. Wartenberg bei einer Temperatur von ungefähr 2000° einstellen würde.

Beiläufig sei darauf hingewiesen, daß dieses Ergebnis für die Meteorologie von Interesse ist. Es ist darnach in höheren Schichten der Atmosphäre eine nicht unerhebliche — mit abnehmendem Druck nach bekanntem Gesetz noch stark ansteigende Dissoziation des Wasserdampfs durch die ultraviolette Strahlung der Sonne anzunehmen.

B. Photochemisches Gleichgewicht und Lichtstärke.

In denjenigen Fällen, in welchen das Licht eine Gleichgewichtsverschiebung bewirkt, ist von vornherein anzunehmen, daß diese Verschiebung um so weitgehender sein wird, je stärker das Licht von der wirksamen Wellenlänge ist. Die Richtung also, in welcher bei zu-

---

1) W. Nernst und H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. **56**, 543, 1906.

2) Der Wert für die Zersetzung ist an der zitierten Stelle zu niedrig angegeben.

nehmender Lichtstärke das photochemische Gleichgewicht sich ändert, wird dieselbe sein, in welcher die Arbeitsleistung des Lichtes bei der Überführung des Systems vom Dunkelgleichgewicht zum Lichtgleichgewicht geschieht.

Eine hier in Betracht kommende Messung liegt beim Ozon vor[1]) und eine Untersuchung über die Änderung der Gleichgewichtskonstante mit zunehmender Lichtstärke ist am Schwefeltrioxyd ausgeführt worden[2]).

Beim Ozon hatte sich gezeigt, daß, wie zu erwarten, die Ausbeute mit zunehmender Lichtstärke steigt. Daß dabei ein Maximum überschritten wird, hat (vgl. S. 611) seinen Grund nur in dem schon genannten Mangel der Anordnung, welcher nicht erlaubte, bei zunehmender Lichtstärke die Temperatur des Reaktionsraumes konstant zu erhalten. Die mit der Temperatur stark zunehmende Zerfallgeschwindigkeit des Ozons ergab eine Überkompensation der Ausbeutevermehrung mit steigender Lichtstärke.

Beim Ozon besteht die Arbeitsleistung des Lichtes in der O_3-Bildung, beim Schwefeltrioxyd in der SO_3-Zersetzung. Es ist also zu erwarten, daß in stärkerem Lichte im Gleichgewicht weniger SO_3 vorhanden ist als in schwächerem.

Die früher (S. 626) angegebenen Gleichgewichtskonstanten für das Schwefeltrioxyd sind gefunden bei einer Belastung der Lampe mit 9 Amp. bei 25 Volt. Zum Vergleich wurden Versuche ausgeführt bei der auch für das Auge erheblich geringeren Lichtstärke, welche einer Belastung der Lampe mit 6 Amp. bei 25 Volt entsprach. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis, wobei zu beachten ist, daß — aus in der betreffenden Arbeit erörterten Gründen — die Fehlerquellen bei den Zersetzungsversuchen überwiegen und in der Richtung wirken, daß die Konstante zu klein erscheinen muß.

Bei den Bildungsversuchen schwankte für die höhere Lichtstärke die Gleichgewichtskonstante zwischen den Grenzen

$$K_{9\,\text{Amp.}} = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ und } 2,5 \cdot 10^{-6},$$

für die kleinere Lichtstärke zwischen

$$K_{6\,\text{Amp.}} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ und } 1,2 \cdot 10^{-6}.$$

Bei den Zersetzungsversuchen fand sich entsprechend die Konstante zwischen

$$K_{9\,\text{Amp.}} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ und } 2,3 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{6\,\text{Amp.}} = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ und } 1,1 \cdot 10^{-6}.$$

1) F. Fischer und F. Braehmer, Physikal. Zeitschr. 6, 578, 1905.
2) A. Coehn und H. Becker, l. c.

Man erkennt, daß nicht nur im Mittel die Versuche das erwartete Resultat ergeben, sondern daß auch sämtliche Versuche bei 9 Amp. so liegen, daß sie größere Werte ergeben, als die größten bei 6 Amp.

Für die weitere Erforschung der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Lichtstärke wird es erforderlich sein, eine Lampe zu konstruieren, welche noch größere Variationen der Lichtstärke zuläßt.

C. Photochemisches Gleichgewicht und Temperatur.

Das thermische Gleichgewicht ist in bekannter Weise abhängig von der Temperatur. Diese Abhängigkeit aber tritt nur in Temperaturgebieten zutage, in welchen das Gleichgewicht beweglich, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit bis zu meßbarer Größe gesteigert ist, sei es, daß das System an sich leicht dem Einfluß der Wärme folgt, sei es, daß dies durch Katalysatoren erreicht ist. Nun haben wir (an der Schwefeltrioxydbildung und Zersetzung bei 50^0 und 150^0, S. 624) gesehen, daß die Wärme in diesen Temperaturgebieten, in welchen sie für gewöhnlich auf das betreffende System ganz unwirksam ist, bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die Einstellung des Lichtgleichgewichts beschleunigt; sie ist also durch die Bestrahlung des Systems merklich wirksam geworden in einem Temperaturgebiete, in welchem sie es sonst nicht ist. Die Frage ist, ob die Wärme dabei allein auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Einfluß geworden ist oder ob sie die Lage des Endzustandes selbst beeinflußt, d. h. ob das photochemische Gleichgewicht einen Temperaturkoeffizienten hat.

Zur Untersuchung dieser Frage mußte ein System ausgewählt werden, welches in möglichst großem Temperaturgebiete von der Wärme allein nicht beeinflußt wird: die Versuche konnten also am System Knallgas-Wasserdampf oder auch am Schwefeltrioxyd durchgeführt werden; veröffentlicht sind die Messungen an letzterem. Wie die Untersuchung von Knietsch[1]) gelehrt hat, kann man ein äquivalentes Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff einerseits und Schwefeltrioxyd andrerseits — falls keine Katalysatoren zugegen sind — bis zu Temperaturen von ca. 1000^0 erhitzen, ohne daß von der einen Seite her Vereinigung, von der anderen Seite her Zerfall eintritt, während doch nach der Lage des Gleichgewichts unterhalb 450^0 der erste, oberhalb der zweite Vorgang stattfinden sollte.

Schon die auf S. 624 erwähnten Versuche wiesen darauf, daß bei 50^0 und

1) Knietsch, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 34, 4069, 1901.

150° nur die Geschwindigkeit der Lichtreaktion geändert, das schließlich erreichte Gleichgewicht aber dasselbe ist: die für 50° ermittelte Gleichgewichtskonstante fiel mit der für 150° gefundenen zusammen. Diese Prüfung sollte nun bis zu Temperaturen von 800° ausgedehnt werden. Für die Durchführung der Versuche wurde das Lampenmodell Fig. 7 konstruiert.

Um das ca. 1 m lange Leuchtrohr der Quarzlampe ist ein weiteres Rohr aus undurchsichtigem Quarz herumgelegt und an den Enden damit verschmolzen. Die Zuleitung des Gasgemisches zu dem ringförmigen Reaktionsraum und die Ableitung geschieht durch die beiden mit Quecksilberschliffen versehenen Ansätze. Um das äußere Rohr ist ein Nickeldraht gewickelt und weiter als Wärmeschutz starke Asbestschnur, um so durch elektrische Heizung beliebige Temperaturen im Reaktionsraum herstellen zu können. Die Temperaturmessung geschah mit Thermoelementen, welche in die drei kleinen Näpfchen N eingeführt waren.

Fig. 7.

Mit dieser Anordnung wurden Versuche bei 450°, 600° und 800° durchgeführt: es ergab sich stets dasselbe Gleichgewicht. Damit ist also — im Verein mit den früheren Versuchen — festgestellt, daß das photochemische Gleichgewicht zwischen 50° und 800° keine Änderung mit der Temperatur aufweist.

Bei dem vorliegenden System entspricht das photochemische Gleichgewicht dem thermischen Gleichgewicht von ungefähr 720°. Gehen wir also von dem im thermischen Gleichgewicht befindlichen System aus, so muß bei Temperaturen unterhalb 720° die Arbeitsleistung des Lichtes in der Zersetzung von Schwefeltrioxyd bestehen, oberhalb 720° dagegen in der Bildung von Schwefeltrioxyd. Die aus SO_2 und O_2 durch ultraviolettes Licht erzielbare Ausbeute an SO_3 muß also unterhalb 720° kleiner bleiben als die durch Wärme mit Hilfe von Katalysatoren zu erreichende, oberhalb 720° dagegen muß sie größer sein. In der Tat fanden Coehn und Becker bei 800° für ein Konzentrationsverhältnis von

$$SO_2 : O_2 = 1 : 13$$

eine Ausbeute von 80 Proz. SO_3, während im thermischen Gleichgewicht dasselbe Konzentrationsverhältnis nur 44 Proz. SO_3 ergibt.

Beiläufig mag darauf hingewiesen sein, daß man nach diesen Feststellungen bei einem etwaigen technischen Photo-Schwefelsäure-Verfahren von der beschleunigenden Wirkung der Wärme einen weit ausgiebigeren Gebrauch machen kann, als bei dem üblichen Kontaktverfahren mit Hilfe von Katalysatoren. Versucht man nämlich bei diesem die Beschleunigung durch die Temperatur über ein gewisses Maß hinaus zu steigern, so gerät man in ein Temperaturgebiet, in welchem das Gleichgewicht nach der Seite geringeren SO_3-Gehaltes verschoben wird. Das von der Temperatur unabhängige photochemische Gleichgewicht dagegen ist an solche Einschränkung nicht gebunden und so steht hier nichts im Wege, durch Temperaturerhöhung momentane Gleichgewichtseinstellung zu erzwingen.

Das entgegengesetzte Extrem der beim Schwefeltrioxyd angetroffenen Verhältnisse muß durch ein System dargestellt werden, dessen Reaktionsgeschwindigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur so hoch ist, daß dabei ohne Katalysatoren rasche Einstellung des Gleichgewichts erfolgt. Es ist bekannt, daß Ozon schon bei ziemlich tiefen Temperaturen „spontanen" Zerfall erleidet, dessen Geschwindigkeit mit der Temperatur rasch ansteigt (bis man oberhalb 1000° in Gebiete gelangt, wo im thermischen Gleichgewichte merkliche Mengen von Ozon vorhanden sind, vgl. Seite 609).

Bei Temperaturen also von einigen hundert Grad, wo die geringe thermische Beweglichkeit des Schwefeltrioxydsystems die Einstellung des photochemischen Gleichgewichtes ermöglicht, ohne daß eine Tendenz zum Hinübergleiten in das thermische Gleichgewicht sich bemerkbar macht . . . führt umgekehrt die leichte thermische Beweglichkeit des Ozon-Sauerstoff-Systems zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts, ohne daß der photochemische Vorgang sein Recht geltend machen kann. Wir bemerken ihn überhaupt erst, wenn wir so tiefe Temperaturen zu Hilfe nehmen, daß der „spontane" Zerfall stark herabgesetzt ist. Als F. Fischer und F. Braehmer Sauerstoff durch den Innenraum ihrer Quecksilberlampe schickten, der eine Temperatur von 270° besaß, konnten sie keine Ozonbildung durch das ultraviolette Licht wahrnehmen, die, wie wir sahen, bei extrem niederen Temperaturen ziemlich weitgehend erfolgt.

In mittleren Temperaturgebieten muß eine Konkurrenz zwischen dem thermischen und dem photochemischen Vorgang stattfinden und der bei der Gegenwirkung beider sich einstellende stationäre Zustand

wird sich bei konstantem Licht durch Temperaturänderung leicht nach der einen oder der anderen Seite verschieben lassen. Es sei hier auf die bekannte Erscheinung hingewiesen, daß eine gewöhnliche Quarzlampe gleich nach dem Zünden starken Ozongeruch verbreitet, der aber bald nachläßt und, wenn das Quarzrohr genügend heiß geworden ist, vollständig aufhört.

Als Zusammenfassung dieses Abschnitts darf der Satz gelten: Das photochemische Gleichgewicht ist unabhängig von der Temperatur. Große Reaktionsgeschwindigkeit für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts kann jedoch den photochemischen Vorgang zum Teil und auch vollständig zurückdrängen.

D. Thermische und photochemische Gleichgewichte.

Man hat einen prinzipiellen Unterschied zwischen Lichtgleichgewichten und gewöhnlichen Dunkelgleichgewichten darin sehen wollen, daß zur Aufrechterhaltung der Lichtgleichgewichte andauernde Bestrahlung erforderlich sei, so daß man hier also nicht eigentlich von Gleichgewichten, sondern nur von stationären Zuständen sprechen könne. Dem gegenüber läßt sich das Folgende geltend machen. Lichtgleichgewichte werden nach Aufhören der Bestrahlung genau so instabil, wie es Wärmegleichgewichte werden, wenn die Temperatur sich ändert. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher ein Wärmegleichgewicht einer Änderung der Temperatur folgt, sehr groß, so bedarf es zur Aufrechterhaltung des bei höherer Temperatur eingetretenen Zustandes andauernder Wärmezufuhr: wir haben einen stationären Zustand. Ist dagegen diese Geschwindigkeit sehr klein, so bleibt das einmal eingestellte Gleichgewicht bestehen, auch wenn die Bedingungen für seine Stabilität nicht mehr vorhanden sind. Genau das gleiche finden wir für Lichtgleichgewichte. In dem von Luther untersuchten Fall der Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte unter Chlorentwicklung ist der bei Bestrahlung eingetretene Zustand nur durch fortgesetzte Bestrahlung aufrecht zu erhalten. Geht die Lichtstärke herab, so folgt das System sofort. Es verhält sich ebenso wie das gewöhnliche Wärmegleichgewicht des Wasserdampfs oder des Schwefeltrioxyds bei hoher Temperatur und bei Anwesenheit von Platin als Katalysator. Bei Änderung der Einstellungstemperatur gehen die Systeme in den der neuen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand über. Fehlt dagegen der Katalysator, so kann sich die Temperatur ändern, ohne daß das einmal eingestellte Konzentrationsverhältnis der Komponenten eine Änderung

erfährt. Und genau so kann bei demselben System, nachdem eine bestimmte Gleichgewichtseinstellung im Licht erfolgt ist, die Bestrahlung aufhören: das einmal erhaltene Konzentrationsverhältnis bleibt praktisch unverändert bestehen. Und gerade so, wie man bei der Untersuchung von Wärmegleichgewichten gern solche wählt, welche den bei hoher Temperatur eingenommenen Zustand nach rascher Abkühlung beibehalten, so wird man die Eigenschaften der Lichtgleichgewichte besonders gut an Systemen wie Wasserdampf oder Schwefeltrioxyd studieren können, da sie ihren Zustand nach Aufhören der Bestrahlung beibehalten. Sie sind bis zu Temperaturen in der Nähe von 1000 Grad ohne Platin nicht wärmeempfindlich, und sind auch gegen das gewöhnliche Licht nicht empfindlich, so daß es nur der Abstellung des ultravioletten Lichtes bedarf, um sie in einem praktisch unveränderlichen Zustande zu erhalten.

Weniger einfach gestaltet sich die Untersuchung des Phosgengleichgewichts. Auch hier tritt bei niederen Temperaturen keine Verschiebung des Wärmegleichgewichts ein. Das System wird aber nicht nur von dem die Gleichgewichtsverschiebung bewirkenden ultravioletten Licht beeinflußt, sondern auch von dem Tageslicht in der oben angegebenen Weise, indem dadurch die Einstellung des Dunkelgleichgewichts beschleunigt wird. Will man daher die im ultravioletten Licht erhaltene Zusammensetzung der Komponenten des Gleichgewichts untersuchen, so muß man auch diese katalytische Wirkung des Tageslichts ausschalten, d. h. das System verdunkeln.

In noch gesteigertem Maße ist das der Fall bei dem nur im ultravioletten Lichte sich einstellenden Lichtgleichgewicht des Chlorwasserstoffs. Die Vereinigung der Komponenten in gewöhnlichem Tageslicht geschieht hier bekanntlich besonders leicht. Es bedarf daher nach dem Bestrahlen mit ultraviolettem Licht sofortiger und wirksamer Verdunklung, um die Wirkung des ultravioletten Lichts nicht rückgängig werden zu lassen.

Der Unterschied zwischen den beiden Arten von Gleichgewichten tritt erst hervor, wenn man nicht die praktisch herstellbaren Zustände der Systeme betrachtet, sondern wenn man erwägt, unter welchen Bedingungen die in das Lichtgleichgewicht oder das thermische Gleichgewicht gebrachten Systeme ihren Zustand ohne Zufuhr von Energie (Wärme oder Licht) für alle Zeiten aufrecht erhalten. Das kann für das thermische Gleichgewicht dadurch realisiert gedacht werden, daß man sich das System in einem idealen Dewar-Gefäß von der Außenwelt isoliert vorstellt. Bei einem photochemischen Gleichgewicht

ist ebendasselbe nur erreichbar, wenn das System, das durch Absorption bestimmter Strahlung vom thermischen zum Lichtgleichgewicht übergegangen ist, bei dem nach Abstellung der Strahlung erfolgenden Rückgange die vorher aufgenommene Strahlung innerhalb einer ideal spiegelnden Hülle wieder ausgibt. Vielleicht deutet das neuerdings gefundene Leuchten beim Zerfall von Ozon[1]) auf eine solche Möglichkeit.

Nach R. Luther[2]) kann der stationäre Dauerzustand des photochemischen Gleichgewichts nur durch dauernden Aufwand von Lichtenergie aufrecht erhalten werden, weil die Absorption des Lichts notwendig mit einer irreversiblen Umwandlung in Wärme verknüpft ist. Nur wenn das Gemenge die gleiche Temperatur hat wie die Lichtquelle, könnten wir es von der Lichtquelle trennen und in einer ideal spiegelnden Hülle dauernd unverändert aufbewahren; dieser Zustand würde sich allerdings in nichts mehr von einem thermischen Gleichgewicht unterscheiden.

Jedenfalls aber ist ein von beiden Seiten erreichbares, auch nach Abstellung der Bestrahlung praktisch unveränderliches photochemisches Gleichgewicht ebenso realisierbar, wie ein thermisches, für hohe Temperatur eingestelltes Gleichgewicht nach Entfernung der Wärmequelle. Der Zustand bleibt um so sicherer der zu der bestimmten Lichtstärke bezw. der bestimmten Temperatur gehörige, je rascher im ersten Falle das System durch die Region geringerer Lichtstärke zur Dunkelheit (für die wirksame Strahlenart) geführt wird, im anderen Falle, je rascher es von der Einstellungstemperatur zu Temperaturen praktisch verschwindender Reaktionsgeschwindigkeit übergeführt bezw. aus dem Wirkungsgebiet eines Katalysators entfernt wird.

Für die thermodynamische Behandlung photochemischer Gleichgewichte kommen von neueren Arbeiten an dieser Stelle insbesondere die Bemerkungen über photochemische Wirkung von Warburg[3]) in Betracht. Ihr Hauptergebnis bildet der Satz, daß die chemische Zersetzung eines Gases aufhören muß, wenn die Konzentrationen der Zersetzungsprodukte bis zu den thermischen Gleichgewichtskonzentrationen für die Temperatur der angewandten Strahlung fortgeschritten sind. Zur Erläuterung diene das Verhalten des Kohlendioxyds. Nach Nernst

1) M. Beyer, Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 76, 1910.
2) R. Luther, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 445, 1908.
3) E. Warburg, Verh. d. Phys. Ges. **9**, 753, 1907; **11**, 654, 1909.

und v. Wartenberg[1]) wird bei 1500° abs. noch keine merkliche Dissoziation des Kohlendioxyds gefunden. Folglich kann auch Strahlung von 1500° Kohlendioxyd nicht merklich dissoziieren. Diese Strahlung enthält die Wellenlänge 4,2 μ, welche von Kohlensäure stark absorbiert wird, in einer Intensität von 40 Proz. der maximalen, welche der Wellenlänge 1,9 μ entspricht. Bei 2500° ist unter Atmosphärendruck Kohlendioxyd zu 16 Proz. zerfallen. Während also Strahlung von der Wellenlänge 4,2 μ mit der 1500° entsprechenden spezifischen Strahlungsintensität ganz in Wärme verwandelt wird, ist es möglich, daß sie mit der 2500° entsprechenden Strahlungsintensität Kohlendioxyd bis zu 16 Proz. zersetzen kann. Zur Prüfung und näheren Verfolgung des von Warburg entwickelten Gedankenganges würden photochemische Versuche mit Strahlung von bekannter Temperatur anzustellen sein, was bisher nicht geschehen ist. Es mag aber darauf hingewiesen sein, daß die am Schwefeltrioxyd gefundenen Tatsachen sich nicht in den von Warburg entwickelten Gedankengang einfügen lassen. Zersetzung des Schwefeltrioxyds erfolgt durch hohe Temperatur und auch durch ultraviolette Strahlung. Man sollte nun meinen, daß der durch die kurzwellige Strahlung sich einstellende Zersetzungsgrad durch Wärme erst — wie beim Ozon — bei Temperaturen von mehreren Tausend Grad erreicht werden könnte. Statt dessen fallen, wie wir sahen, für die angewandte Strahlung die beiden Gleichgewichte bei ca. 720° zusammen und bei Temperatursteigerung schreitet die Wärmezersetzung über die durch ultraviolette Strahlung erhaltene weitgehend hinaus.

1) W. Nernst und H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physikal. Chem. 56, 548, 1906.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physikalische Chemie, Oktober 1910.

(Eingegangen am 2. November 1910.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

R. Seeliger, Beitrag zur Theorie der Elektrizitätsleitung in dichten Gasen. Ann. d. Phys. **33**, 319—380, 1910.

G. Reboul, Réactions chimiques et ionisation. C. R. **151**, 311—312, 1910.

H. B. Baker, Ionization of gases and chemical change. Nat. **84**, 388 bis 389, 1910.

A. Rosselet, Recherches sur l'ionisation par les rayons ultraviolets et les rayons Röntgen. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 311—313, 1910.

A. L. Hughes, On the mobilities of the ions produced in air by ultraviolet light. Proc. Cambr. Soc. **15**, 483—491, 1910.

G. C. Schmidt, Über die Elektrizitätsleitung von Salzdämpfen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 764—775, 1910; Phys. Zeitschr. **11**, 967—972, 1910.

E. Salles, Sur la diffusion des ions gazeux. C. R. **151**, 712—714, 1910.

A. M. Tyndall, Velocity of negative ions in hydrogen at atmospheric pressure. Nat. **84**, 530—531, 1910.

R. T. Lattey, The effect of small traces of water vapour on the velocities of ions produced by Röntgen rays in air. Proc. Roy. Soc. **84**, 173 bis 181, 1910.

W. Matthies, Über Ionisation und Lumineszenz in der Aureole der Quecksilberdampflampe. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 754—768, 1910; Phys. Zeitschr. **11**, 956—960, 1910.

K. Eisenmann, Grenzstrom und Sättigungsstrom. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 725—730, 1910.

J. J. Lonsdale, The ionization produced by the splashing of mercury. Phil. Mag. **20**, 464—474, 1910.

A. E. Garrett, Positive electrification due to heating aluminium phosphate. Phil. Mag. **20**, 573—591, 1910.

O. W. Richardson and **H. L. Cooke,** The heat developed during the absorption of electrons by platinum. Phil. Mag. **20**, 173—206, 1910.

O. W. Richardson and **E. R. Hulbirt,** The specific charge of the ions emitted by hot bodies. II. Phil. Mag. **20**, 545—559, 1910.

O. v. Baeyer u. **A. Gehrts,** Die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrisch ausgelöster Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 870—879, 1910.

O. Stuhlmann, A difference in the photoelectric effect caused by incident and emergent light. Phil. Mag. **20,** 331—339, 1910.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Weitere Versuche über den selektiven lichtelektrischen Effekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 682—696, 1910.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Der selektive lichtelektrische Effekt an *K-Hg*-Legierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 697—710, 1910.

A. Byk u. **H. Borck,** Photoelektrische Versuche mit Anthrazen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 621—631, 1910.

W. Steubing, Bemerkung zu der Arbeit der Herren A. Byk u. H. Borck: Photoelektrische Versuche mit Anthrazen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 867—868, 1910.

A. Samsonow, Über den lichtelektrischen Effekt an Uranylsalzzellen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9,** 12—18, 1910.

H. St. Allen, The photoelectric fatigue of metals. Phil. Mag. **20,** 564 bis 573, 1910.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

A. P. Chattock, On the forces at the surface of a needle-poin discharging in air. Phil. Mag. **20,** 266—277, 1910.

A. P. Chattock and **A. M. Tyndall,** On the ionizing processes at a point discharging in air. Phil. Mag. **20,** 277—290, 1910.

D. H. Kabakjian, Some observations on the silent discharge through air. Phys. Rev. **31,** 122—134, 1910.

L. Amaduzzi, Distribuzione del potenziale e potenziale totale in scariche ad effluvio. Rend. Bologna **13,** 112—121, 1910.

L. Amaduzzi, Sur la variation de l'aspect de la décharge avec la variation de la distance explosive. C. R. **151,** 140—141, 1910.

J. Würschmidt, Über den Potentialgradienten bei sehr schwachen Entladungen in Entladungsröhren mit Wehneltkathode. Verh. d. D. Phys. Ges. **12,** 652—660, 1910.

K. Rottgardt, Der Kathodenfall in Argon (Luft, Stickstoff, Wasserstoff) und das periodische System der Elemente. 55 S. Diss. Berlin 1910.

K. Eisenmann, Über die Potentialverteilung im dunklen Kathodenraum. 26 S. Berlin 1910.

M. Arndt, Vorgänge an der Anode eines Entladungsrohres bei großen Stromstärken. 43 S. Berlin 1910.

F. E. Nipher, Oscillations in electric discharge. Science **32,** 412—413, 1910.

F. E. Nipher, The nature of electric discharge. Science **32,** 608, 1910.

M. Kinoshita and **R. Ichinohe,** A glow phenomenon in vacuum bulbs. Mem. Coll. of Sc., Kyoto Univ. **2,** 107—119, 1910.

H. Brusch, Untersuchungen an elektrodenlosen Röhren. 38 S. Diss. Berlin 1910.

R. P. Schaffers, Aureoles observed around conductors with high tensions. Ann. Soc. Sc. Bruxelles **34,** 237—241, 1910.

J. Trowbridge, Discharges of electricity through hydrogen. Sill. Journ. **29,** 341—349, 1910.

H. Buisson et **Ch. Fabry,** Sur l'arc électrique dans une atmosphere à faible pression. C. R. **151**, 223—225, 1910.

A. Hagenbach u. **H. Veillon,** Über die Charakteristiken des elektrischen Lichtbogens und des Glimmlichtes zwischen Kupferelektroden im partiellen Vakuum. Phys. Zeitschr. **11**, 833—847, 1910.

C. T. Knipp, Temperature- and potential-pressure relations on the mercury arc. Phys. Rev. **31**, 97—116, 1910.

G. Jäger, Versuche mit dem Wechselstromlichtbogen. Wien. Ber. **119**, 685—695, 1910.

P. Villard et **H. Abraham,** Sur l'existence de deux potentiels explosifs; réponse à une note récente de M. Amaduzzi. C. R. **151**, 177—178, 1910.

P. Villard et **H. Abraham,** Sur les potentiels explosifs. C. R. **151**, 269 bis 272, 1910.

A. Righi, Sul potenziale necessario a provocare la scarica in un gas posto nel campo magnetico. Rend. di Bologna, 29 S., 1909—1910.

G. Hoffmann, Elektrizitätsübergang durch sehr kurze Trennungsstrecken. Phys. Zeitschr. **11**, 961—966, 1910; Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 880 bis 889, 1910.

E. H. Williams, The nature of spark discharge at very small distances. Phys. Rev. **31**, 216—240, 1910.

J. de Kowalski, Sur quelques phénomènes qui accompagnent la décharge oscillante. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 293—295, 1910.

Ph. Kemp and **W. A. Stephens,** The high-tension spark discharge in air. Journ. Inst. Electr. Eng. **45**, 685—695, 1910.

G. A. Hemsalech, Sur les durées relatives des raies du calcium dans l'étincelles de self-induction. C. R. **151**, 220—223, 1910.

3. Elektrische Strahlen.

W. H. Bragg, Die Folgerungen aus der Korpuskulartheorie der γ- und Röntgenstrahlen und die Reichweite der β-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 348—386, 1910.

W. H. Bragg, The consequences of the corpuscular hypothesis of the γ- and X-rays and the range of β-rays. Phil. Mag. **20**, 385—416, 1910.

A. Becker, Über die Abhängigkeit der Kathodenstrahlabsorption von der Strahlgeschwindigkeit. Ber. Heidelb. Akad. 1910, Nr. 19.

R. T. Beatty, The production of cathode particles by homogeneous Röntgen radiations and their absorption by hydrogen and air. Phil. Mag. **20**, 320—330, 1910.

W. Wilson, The decrease of velocity of the β-particles on passing through matter. Proc. Roy. Soc. **84**, 141—150, 1910.

H. W. Schmidt, β-Strahlung und Atomgewicht. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 606—610, 1910.

J. A. Gray, The distribution of velocity in the β-rays from a radioactive substance. Proc. Roy. Soc. **84**, 136—141, 1910.

J. A. Crowther, On the scattering of homogenous β-rays and the number of electrons in the atom. Proc. Roy. Soc. **84**, 226—247, 1910.

J. J. Thomson, Rays of positive electricity. Phil. Mag. **20**, 752—767, 1910.
W. Wien, Über positive Strahlen. Dritte Abhandlung. Ann. d. Phys. **33**, 871—927, 1910.
H. v. Dechend u. **W. Hammer,** Über Kanalstrahlen. Ber. Heidelb. Akad. 1910, Nr. 21.
E. Gehrcke, Strahlen der positiven Elektrizität. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 581—583, 1910.
O. Reichenheim, Das magnetische Spektrum und das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen. (Nach gemeinsamen Versuchen mit E. Gehrcke.) Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 583—585, 1910.
J. Stark, Bemerkungen zu neueren Abhandlungen über Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 711—718, 1910.
E. Goldstein, Über einfache Anordnungen zur Erzeugung von Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 661—681, 1910; Phys. Zeitschr. **11**, 873—880, 1910.
J. Koenigsberger u. **J. Kutschewski,** Über photographische Wirkung der Kanalstrahlen und damit verbundene Erscheinungen. Phys. Zeitschr. **11**, 666—668, 1910.
H. Geiger, Neuere Forschungen über die α-Strahlen. Zusammenfassende Bearbeitung. Phys. Zeitschr. **11**, 676—695, 1910.
D. Owen, Rutherford's work on the α-particle. Electrician **65**, 865 bis 867, 1910.
E. Rutherford and **H. Geiger,** The probability variations in the distribution of α-particles. With a note by H. Bateman. Phil. Mag. **20**, 698—707, 1910.
F. E. Wheelock, On the nature of the ionization produced by α-rays. Sill. Journ. **30**, 233—255, 1910.
M. Reinganum, Veränderung der Reichweite von α-Strahlen durch elektrische Potentiale. Ann. d. Phys. **33**, 134—144, 1910.
W. Duane, Sur une méthode photographique enregistrement des particules α. C. R. **151**, 228—230, 1910.

4. Die Ionen in Metallen.

P. Debije, Zur Theorie der Elektronen in Metallen. Ann. d. Phys. **33**, 441—489, 1910.
F. Krüger, Über die Anwendung der Thermodynamik auf die Elektronentheorie der Thermoelektrizität. Phys. Zeitschr. **11**, 800—808, 1910.
K. Baedeker, Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität. Phys. Zeitschr. **11**, 809—811, 1910.
F. Streintz, Über eine einfache Beziehung zwischen der Atomgröße der Metalle und dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Ann. d. Phys. **33**, 436—440, 1910.
A. A. Sommerville, Temperature coefficients of electrical resistance. II. Phys. Rev. **31**, 261—277, 1910.
L. Hackspill, Sur la résistance électrique des métaux alcalins. C. R. **151**, 305—308, 1910.

C. Doelter, Die Elektrizitätsleitung in Kristallen bei hohen Temperaturen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 387—397, 1910.

J. H. Dellinger, The temperature coefficient of resistance of copper. Journ. Franklin Inst. **170**, 213—216, 1910.

K. Bornemann u. **P. Müller,** Die elektrische Leitfähigkeit der Metalllegierungen im flüssigen Zustande. Metall. **7**, 396—402, 1910.

C. Benedicks, Polymorphie und elektrischer Widerstand des Zinks. Metall. **7**, 531—537, 1910.

F. A. Schulze, Elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft Heuslerscher Legierungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 822—823, 1910; Phys. Zeitschr. **11**, 1004—1005, 1910.

N. Kurnakow, N. Puschin u. **M. Senkowski,** Elektrizitätsleitung und Härte der Legierungen aus Silber und Kupfer. Zeitschr. f. anorg. Chem. **68**, 123—140, 1910.

A. L. Bernoulli, Die Thermokräfte fester Metallösungen und das Gesetz von Schenck. Ann. d. Phys. **33**, 690—706, 1910.

Ch. H. Lees, On the laws regarding the direction of thermo-electric currents enunciated by M. Thomas. Phil. Mag. **20**, 384, 1910.

H. C. Bakker, A method of measurement of the Peltier E. M. F. in absolute units. Phys. Rev. **31**, 321—328, 1910.

E. Beck, Absolute Messungen über den Peltiereffekt. 60 S. Diss. Zürich 1910.

R. B. Sosman, The platinum-rhodium thermoelement from 0^0 to 1755^0. Sill. Journ. **30**, 1—15, 1910.

W. König, Eine Erscheinungsform des Thomsoneffektes. Phys. Zeitschr. **11**, 913—915, 1910.

W. König, Démonstration de l'effet Thomson. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 295—299, 1910.

O. Berg, Über den Thomsoneffekt in Kupfer, Eisen und Platin. Götting. Nachr. 1910, 141—145.

A. Aalderink, Détermination de l'effet Thomson dans le fer à diverses températures. Arch. Néerl. **15**, 321—352, 1910.

5. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

A. Sachanow, Elektrizitätsleitung der Lösungen in Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin. Journ. russ. phys.-chem. Ges. **42**, ch. T., 683—690, 1910.

A. Heydweiller, Über physikalische Eigenschaften von Lösungen in ihrem Zusammenhang. II. Oberflächenspannung und elektrisches Leitvermögen wäßriger Salzlösungen. Ann. d. Phys. **33**, 145—185, 1910.

M. S. Sherrill, Über Ionisation in Mischungen von Salzen, die kein gemeinsames Ion besitzen. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 741—748, 1910.

W. C. Bray u. **G. M. J. Mac Kay,** Die Leitfähigkeit und Ionisation von Kaliumtrijodid und das Gleichgewicht zwischen Jod, Jodid und Polyjodiden in wäßriger Lösung. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 914—932, 1910.

W. H. Sloan, Conductivity of some concentrated aqueous solutions at zero. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 946—949, 1910.

G. F. White and **H. C. Jones,** The conductivity and dissociation of organic acids in aqueous solution at different temperatures. Amer. Chem. Journ. **44**, 159—199, 1910.
G. N. Lewis, Die Theorie der Bestimmung der Überführungszahlen durch die Methode der sich bewegenden Grenze. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 862—869, 1910.
F. Streintz, Die Wanderung der Jonen im Wasservoltameter. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 744—747, 1910.
G. Tammann, Über den Einfluß des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 592—599, 1910.
C. Doelter, Die Elektrizitätsleitung in Kristallen bei hohen Temperaturen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 387—397, 1910.
M. Le Blanc u. **F. Kerschbaum,** Elektrizitätsleitung durch festes Chlorsilber. II. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 680—681, 1910.
E. Rasch u. **F. W. Hinrichsen,** Über die elektrische Leitfähigkeit und thermoelektrische Kraft von Isolatoren und deren Temperaturabhängigkeit. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 873, 1910.
J. Carvallo, Purification électrique et conductibilité électrique de l'anhydride sulfureux liquéfié. C. R. **151**, 717—719, 1910.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

E. Cohen, Die Normalelemente. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 720—723, 1910.
S. W. J. Smith, The limitations of the Weston cell as a standard of electromotive force. Phil. Mag. **20**, 206—228, 1910.
E. P. Schoch, The potential of the oxygen electrode: a report of progress. Journ. phys. chem. **14**, 665—677, 1910.
G. N. Lewis u. **C. L. v. Ende,** Das Potential der Thalliumelektrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 732—741, 750—756, 1910.
G. Grube, Zur Theorie der Sauerstoffelektrode. Das elektromotorische Verhalten der Platinoxyde. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 621—622, 1910.
H. Horrocks, Über die elektromotorische Kraft konzentrierter Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln. 58 S. Diss. Erlangen 1909.
J. Neustadt, Die Potentiale von Chlor, Brom und Jod in Methyl- und Äthylalkohol. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 866—869, 1910.
H. Pélabon, Sur les piles à antimoine et séléniures d'antimoine. C. R. **151**, 641—644, 1910.
R. C. Tolman, The electromotive force produced in solutions by centrifugal action. Proc. Amer. Acad. **46**, 107—146, 1910.
D. Reichinstein, Die oszillographische Untersuchung einiger elektrolytischer Vorgänge. III. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 916—943, 1910.
E. Rumpf, Die Wasserstoffabsorption der Kathoden und die dadurch bewirkte Veränderung der Polarisation. Wien. Ber. **119**, 957—975, 1910.
H. Kueßner, Über das anodische Verhalten von Molybdän, Mangan, Chrom und Tantal. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 754—772, 1910.
G. v. Hevesy u. **R. Lorenz,** Das kapillarelektrische Verhalten im Schmelzfluß. Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 443—465, 1910.
A. Coehn, Elektroosmotische Untersuchungen. Über das Ladungsgesetz

für Dielektrika, den Einfluß von Elektrolyten und den Mechanismus der Elektroosmose. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 586—591, 1910.

E. Mäkelt, Die Stromerzeugung durch fallende Teilchen in Flüssigkeiten und der absolute Nullpunkt des Potentials. 98 S. Diss. Leipzig 1909.

H. G. Byers and **M. Darrin,** Influence of the magnetic field on the passive state of iron. Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 730—756, 1910.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

J. Laub, Über die experimentellen Grundlagen des Relativitätsprinsips. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 405—463, 1910.

L. Begeman, An experimental determination of the charge of an electron by the cloud method. Phys. Rev. **31**, 41—54, 1910.

K. Przibram, Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen. Beiträge zur Frage des elektrischen Elementarquantums. Wien. Ber. **119**, 815—866, 1910.

J. H. Jeans, On the analysis of the radiation from electron orbits. Phil. Mag. **20**, 642—651, 1910.

F. Ehrenhaft, Über die Messung von Elektrizitätsmengen, die kleiner zu sein scheinen als die Ladung des einwertigen Wasserstoffions oder Elektrons und von dessen Vielfachen abweichen. Wien. Ber. **119**, 815 bis 866, 1910.

F. Ehrenhaft, Über eine neue Methode zur Messung von Elektrizitätsmengen, die kleiner zu sein scheinen als die Ladung des einwertigen Wasserstoffions oder Elektrons und von dessen Vielfachen abweichen. Phys. Zeitschr. **11**, 940—949, 1910.

E. Hupka, Zur Frage der trägen Masse bewegter Elektronen. Ann. d. Phys. **33**, 400—402, 1910.

W. Heil, Zur Diskussion der Hupkaschen Versuche über die träge Masse bewegter Elektronen. Ann. d. Phys. **33**, 403—413, 1910.

A. H. Bucherer, Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn A. Bestelmeyer. Ann. d. Phys. **33**, 853—856, 1910.

P. Lenard, Über Äther und Materie. Ber. Heidelb. Akad. 1910, Nr. 16.

A. W. Conway, On the motion of an electrified sphere. Proc. Roy. Irish Acad. **28**, 1—5, 1910.

C. Störmer, Théorèmes sur les équations générales du mouvement d'un corpuscule dans un champ magnétique et un champ électrique superposés. C. R. **151**, 542—545, 1910.

C. Störmer, Formes canoniques des équations générales du mouvement d'un corpuscule dans un champ magnétique et un champ électrique superposés. C. R. **151**, 590—593, 662, 1910.

J. H. Jeans, On the motion of a particle about a doublet. Phil. Mag. **20**, 380—382, 1910.

J. J. Thomson, On the motion of an electrified particle near an electrical doublet. Phil. Mag. **20**, 544, 1910.

J. W. Nicholson, The accelerated motion of an electrified sphere. Phil. Mag. **20**, 610—618, 1910.

H. Bateman, The relation between electromagnetism and geometry. Phil. Mag. **20**, 623—628, 1910.

P. Ehrenfest, Ungleichförmige Elektrizitätsbewegungen ohne Magnet- und Strahlungsfeld. Phys. Zeitschr. **11**, 708—709, 1910.

M. Born, Berichtigung zu meiner Arbeit „Zur Elektrodynamik bewegter Körper". Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 730, 1910.

G. N. Lewis, Über die vierdimensionale Vektoranalysis und deren Anwendung auf die Elektrizitätstheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 328—347, 1910.

G. N. Lewis, On four-dimensional vector analysis and its application in electrical theory. Proc. Amer. Acad. **46**, 163—181, 1910.

Ph. Frank, Das Relativitätsprinzip und die Darstellung der physikalischen Erscheinungen im vierdimensionalen Raum. Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 466—495, 1910.

R. C. Tolman, On the second postulate of relativity. Phys. Rev. **31**, 26 bis 40, 1910.

R. Gans, Zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus. Gött. Nachr. 1910, 197—273.

W. H. Bragg, Die Folgerungen aus der Korpuskulartheorie der γ- und Röntgenstrahlen und die Reichweite der β-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 348—386, 1910.

J. Stark, Folgerungen über die Natur des Lichtes aus Beobachtungen über die Interferenz. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 386—404, 1910.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

A. Lenert, Die Dielektrizitätskonstanten der Halogenverbindungen des Bleies. 30 S. Diss. Erlangen 1909.

Ph. Thomas, The dielectric constant of ice for long waves at temperatures near the melting point. Phys. Rev. **31**, 278—291, 1910.

W. M. Thornton, The polarization of dielectrics in a steady field of force. Proc. Phys. Soc. London **22**, 186—205, 1910.

H. Rohmann, Messung von Kapazitätsänderungen mit schnellen Schwingungen, angewandt auf die Vergleichung der Dielektrizitätskonstanten von Gasen. 30 S. Diss. Straßburg 1910.

R. Gans, Zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus. Gött. Nachr. 1910, 197—273.

R. Gans, Magnetisch korrespondierende Zustände. Phys. Zeitschr. **11**, 988 bis 991, 1910; Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 802—808, 1910.

K. Honda, La loi de la variation du coefficient d'aimantation spécifique des éléments par l'échauffement. C. R. **151**, 511—513, 1910.

J. R. Ashworth, The temperature coefficients of the ferromagnetic metals. Nat. **84**, 238, 1910.

C. L. B. Shuddemagen, Tables of demagnetizing factors for iron rods. Phys. Rev. **31**, 165—169, 1910.

R. A. Houstoun, On two relations in magnetism. Proc. Edinburgh Soc. **30**, 457—459, 1910.

C. Asmus, Magnetische Untersuchungen: a) Der Einfluß der stufenweisen Magnetisierung auf den magnetischen Endzustand in Kobalt. b) Deformation infolge von Magnetisierung. 50 S. Diss. Halle 1910.

F. Hegg, Étude thermomagnétique sur les ferro-nickels. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 15—45, 1910.

T. Takamino, T. Ōba and **Y. Matsumoto,** Experimental determination of distribution of induced magnetism in an elliptic toroid of soft iron. Proc. Tokio Math.-Phys. Soc. **5**, 303—308, 1910.

E. B. Stephenson, Magnetic properties of Heusler alloys. Phys. Rev. **31**, 252—260, 1910.

B. O. Peirce, The magnetic permeabilities at low excitations of two kinds of very pure soft iron. Proc. Amer. Acad. **46**, 205—212, 1910.

G. Ercolini, L'effetto Villari nel ferro assoggettato ad un campo periodicamente variabile. Cim. **20**, 137—148, 1910.

S. P. Thomson, On hysteresis loops and Lissajous' figures and on the energy wasted in a hysteresis loop. Phil. Mag. **20**, 417—436, 1910.

M. G. Lloyd, Magnetic hysteresis. Journ. Franklin Inst. **170**, 1—25, 1910.

A. Perrier, Les variations thermiques de l'hystérèse tournante et de l'hystérèse alternative. Journ. de phys. **9**, 785—819, 1910.

U. Bordoni, Sull' influenza della magnetizzazione sulla conductibilità termica del ferro e dell' acciaio. Cim. **20**, 159—211, 1910.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. H. Poynting, Quelques expériences sur la pression de la lumière. Journ. de phys. **9**, 657—671, 1910.

G. W. de Tunzelmann, The mechanical pressure of radiation effective on the smallest as well as on larger particles. Phil. Mag. **20**, 538—540, 1910.

H. A. Wilson, On the statistical theory of heat radiation. Phil. Mag. **20**, 121—125, 1910.

J. Larmor, On the statistical theory of radiation. Phil. Mag. **20**, 350 bis 353, 1910.

J. J. Thomson, On the theory of radiation. Phil. Mag. **20**, 238—247, 1910.

N. Campbell, Discontinuities in light emission. II. Proc. Cambr. Soc. **15**, 513—525, 1910.

E. Baisch, Versuche zur Prüfung des Wien-Planckschen Strahlungsgesetzes im Bereich kleiner Wellenlängen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 813—816, 1910.

G. C. Evans, Note on Kirchhoff's law. Proc. Amer. Acad. **46**, 95—106, 1910.

W. Sutherland, The mechanical vibration of atoms. Phil. Mag. **20**, 657 bis 660, 1910.

E. Madelung, Molekulare Eigenschwingungen. Phys. Zeitschr. **11**, 898 bis 905, 1910.

H. Hollnagel, Über die Abhängigkeit der Energieverteilung und Wellenlänge. 35 S. Diss. Berlin 1910.

W. W. Strong, Chemical constitution and the absorption of light. Report. Amer. Chem. Journ. **44**, 85—107, 1910.

J. E. Purvis, The absorption spectra of aniline and its homologues as vapours, as liquids and in solution. Journ. chem. soc. **97**, 1546 bis 1559, 1910.

E. Ch. C. Baly, W. B. Tuck and **E. G. Marsden**, The relation between absorption spectra and chemical constitution. XV. The nitrated azocompounds. Journ. chem. soc. **97**, 1494—1502, 1910.

E. Rimbach u. **R. Wintgen**, Über den Einfluß der Komplexbildung auf Raumerfüllung und Lichtbrechung gelöster Körper. Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 233—252, 1910.

F. Schwers, Nouvelles contributions à l'étude des solutions. I. Rapport entre la densité et l'indice de refraction dans les mélanges binaires. Bull. soc. chim. **7**, 875—882, 1910.

E. Goldstein, On threefold emission-spectra of solid aromatic compounds. Phil. Mag. **20**, 619—622, 1910.

P. Rohland, Die Molekularrefraktionen der isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{22}$. Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 382—384, 1910.

N. Waljaschko, Die Absorptionsspektren und die Konstitution der Benzolderivate. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 751—805, 1910.

H. Heydrich, Über die Beziehungen zwischen Dichte und optischem Brechungsvermögen bei festen, kristallisierten, isomeren, organischen Verbindungen. Zeitschr. f. Krist. **48**, 243—305, 1910.

J. W. Clifford, Additional refractive indices of quartz, vitreous silica, calcite and fluorite. Proc. Roy. Soc. **84**, 193, 1910.

K. Kilchling, Absorptionsmessungen und Berechnung der schwingenden Elektronen und Ionen eines Moleküls aus den Absorptions- und Dispersionskurven. 63 S. Diss. Freiburg i. B. 1910.

W. W. Strong, Uran- und Neodymaggregate. Phys. Zeitschr. **11**, 668 bis 671, 1910.

C. Chéneveau, Recherches sur les propriétés optiques des corps dissous dans des dissolutions très étendues. Ann. chim. phys. **21**, 36—49, 1910.

L. Isakow, Anomale Dispersion des Lichtes in wäßriger Lösung von salpetersaurem Neodym. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 236 bis 243, 1910.

H. Großmann u. **B. Landau**, Studien über Rotationsdispersion. II. B. Landau, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des äpfelsauren Dimethyls. Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 129—218, 1910.

L. Tschugaeff u. **A. Ogorodnikoff**, Über anomale Rotationsdispersion. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 503—512, 1910.

W. Weniger, Infra-red absorption spectra. Phys. Rev. **31**, 388—420, 1910.

E. Liebreich, Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur im Ultrarot bei Steinsalz, Sylvin und Fluorit. 38 S. Diss. Leipzig 1910.

W. E. Ford, The effect of the presence of alkalies in beryl upon its optical properties. Sill. Journ. **30**, 128—130, 1910.

E. Dorn, Zur Optik flüssiger Kristalle. Phys. Zeitschr. **11**, 777—780, 1910.

F. Stumpf, Optische Untersuchungen an einer optisch-aktiven, flüssig kristallinischen Substanz. Phys. Zeitschr. **11**, 780—784, 1910.

E. Lehmann, Untersuchungen über Doppelbrechung flüssiger Kristalle. 45 S. Diss. Halle 1910.

F. A. Molby, The rotatory power of quartz, cinnobar and nicotine at low temperatures. Phys. Rev. **31**, 291—310, 1910.

H. Baumhauer, Sur l'absorption et la réfraction de la lumière dans le cyanure double de platine. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 320—323, 1910.

W. v. Uljanin, Über die Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle aus Polarisationsmessungen. Phys. Zeitschr. **11**, 784—789, 1910.

C. Zakrzewski, Über die Dispersion der Metalle im sichtbaren Spektrum. II. Krak. Anz. 1910, 116—125.

C. Statescu, Beiträge zur Kenntnis der Reflexion des Lichtes an einer dünnen Metallschicht. Ann. d. Phys. **33**, 1032—1058, 1910.

A. L. Bernoulli, Zur Bestimmung der Dispersion von Metallen nach der Methode des Minimalazimuts. (Herrn Voigt zur Erwiderung.) Ann. d. Phys. **33**, 209—224, 1910.

W. Voigt, Weiteres zu der Bernoullischen Methode der Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen. Ann. d. Phys. **33**, 833—838, 1910.

A. Q. Tool, A method for measuring ellipticity and the determination of optical constants of metals. Phys. Rev. **31**, 1—25, 1910.

St. Loria u. **C. Zakrzewski,** Über die optischen Konstanten einiger das magneto-optische Kerrphänomen aufweisenden Substanzen. Krak. Anz. 1910, 278—286.

W. W. Coblentz, The reflecting power of various metals. Journ. Franklin Inst. **170**, 169—193, 1910.

A. Trowbridge and **B. J. Spence,** The reflecting power of ice in the extreme infra-red spectrum. Phys. Rev. **31**, 61—67, 1910.

O. Reinkober, Über Absorption und Reflexion ultraroter Strahlen durch Quarz, Turmalin und Diamant. 38 S. Diss. Leipzig 1910.

R. W. Wood, Some experiments on refraction by non-homogeneous media. Phil. Mag. **20**, 712—714, 1910.

P. Rossi, La doppia rifrazione accidentale nel caucciù studiata in rapporto al comportamento elastico. Cim. **20**, 226—237, 1910.

R. A. Houstoun u. **J. Logie,** Ein neues Filter für Wärmestrahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 672—673, 1910.

W. T. Schaller, The refractive index of Canada balsam. Sill. Journ. **29**, 324, 1910.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. Ley u. **K. v. Engelhardt,** Über ultraviolette Fluoreszenz und chemische Konstitution bei zyklischen Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 1—64, 1910.

R. C. Gibbs, The effect of temperature on fluorescence and absorption. Phys. Rev. **31**, 463—488, 1910.

E. L. Nichols, The effects of temperature on phosphorescence and fluorescence. Proc. Amer. Phil. Soc. **49**, 267—280, 1910.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies in luminescence. XII. The absorption of alcoholic solutions of eosin and resorufin. Phys. Rev. **31**, 376 bis 380, 1910.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies in luminescence. XIII. The specific exciting power of the different wave-lengths of the visible spectrum in the case of the fluorescence of eosin and resorufin. Phys. Rev. **31**, 381—387, 1910.

H. Lehmann, Über ein Filter für ultraviolette Strahlen und seine Anwendungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 890—908, 1910.

A. Odencrants, Luminescence spectra of fluorites: I. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **6**, 36, 1910.

L. Bruninghaus, Recherches sur la phosphorescence. Ann. chim. phys. **20**, 519—546, 1910; **21**, 210—283, 1910.

G. Urbain, La phosphorescence et ses lois. Bull. soc. chim. **7**, I—XIII. 1910.

W. E. Pauli, Über neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der Phosphoreszenz. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 809—812, 1910.

W. E. Pauli, Über unsichtbare Phosphoreszenz. Phys. Zeitschr. **11**, 991 bis 992, 1910.

J. de Kowalski, Sur la phosphorescence de quelque corps organiques et sur l'influence de la température dans les phénomènes de luminescence. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 305—307, 1910.

C. W. Waggoner, Some phosphorescent salts of cadmium with sodium. Phys. Rev. **31**, 358—366, 1910.

L. Vanino u. **E. Zumbusch,** Über die Bologneser Leuchtsteine. Journ. f. prakt. Chem. **82**, 193—204, 1910.

J. Ostromislenski, Zur Frage nach der Natur der Triboluminеszenz. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 591—606, 1910.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

O. Reichenheim, Über die Spektra der Anodenstrahlen. Ann. d. Phys. **33**, 747—762, 1910.

J. Stark, Bemerkungen zu neueren Abhandlungen über Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 711—718, 1910.

W. Matthies, Über Ionisation und Lumineszenz in der Aureole der Quecksilberdampflampe. Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 754—763, 1910; Phys. Zeitschr. **11**, 956—961, 1910.

J. Stark, Zahl der Zentren von Lichtemission und Intensitätsverhältnis verschiedener Interferenzordnungen. Wien. Ber. **119**, 779—797, 1910.

H. A. Lorentz, On the scattering of light by molecules. Proc. Amsterdam **13**, 92—107, 1910.

P. Lebedew, The pressure of light on gases. An experimental study for the theory of comet's tails. Astrophys. Journ. **31**, 385—393, 1910.

E. v. Bahr, Über die Einwirkung des Druckes auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase. Zweite Mitteilung. Ann. d. Phys. **33**, 585—597, 1910.

W. Steubing, Fluoreszenz und Bandenspektra des Sauerstoffs. Ann. d. Phys. **33**, 553—584, 1910.

H. Sirk, Über den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex eines Gases, der mittleren freien Weglänge seiner Molekeln und den zwischen ihnen wirkenden Kräften. Wien. Ber. **119**, 665—674, 1910.

L. Mandelstam, Über die Dämpfung der Eigenschwingungen im leuchtenden Natriumdampf. Phys. Zeitschr. **11**, 752—753, 1910.

G. v. Ubisch, Schwingungszahl und Dämpfung im leuchtenden und nichtleuchtenden Natriumdampf. Phys. Zeitschr. **11**, 753—756, 1910.

E. Pringsheim, Sur l'émission des gaz. C. R. **151**, 302—303, 1910.

A. Perot et **J. Bosler,** Sur la théorie de la luminescence de l'arc au mercure dans le vide. C. R. **151**, 220—225, 1910.

G. A. Hemsalech, Sur les durées relatives des raies du calcium dans l'étincelle de self-induction. C. R. **151**, 220—223, 1910.

G. A. Hemsalech, Sur les durées relatives des raies spectrales émises par la vapeur du magnesium dans l'étincelle électrique. C. R. **151**, 668 bis 671, 1910.

O. Lummer u. **F. Reiche,** Über die Abhängigkeit der Strahlung einer Bunsenplatte (Bec-Meker) vom Ausstrahlungswinkel. Ann. d. Phys. **33**, 857—870, 1910.

E. Buchwald, Untersuchungen von Flammenspektren mit dem Vakuumbolometer. Ann. d. Phys. **33**, 928—950, 1910.

H. Konen, Über die Umkehrung von Spektrallinien. Phys. Zeitschr. **11**, 663—666, 1910.

D. Roschdestwensky, Zur Messung der anomalen Dispersion im Natriumdampf. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 37—47, 1910.

A. Pflüger, Absorptions- und Umkehrerscheinungen im leuchtenden Wasserstoff. Verh. d. D. phys. Ges. **12**, 719—724, 1910.

H. Konen and **W. Jungjohann,** Studies on the emission of gases. I. Measurements on the intensity and energy in spectra. Astrophys. Journ. **31**, 404—418, 1910.

P. Joye, Influence de l'intensité maximum du courant sur le spectre de la décharge oscillante. Ann. chim. phys. **21**, 148—197, 1910.

P. V. Bevan, Dispersion of light by potassium vapour. Proc. Roy. Soc. **84**, 209—225, 1910.

J. J. Graham, The absorption spectra of sulphur vapour at different temperatures and pressures and their relation to the molecular complexity of this element. Proc. Roy. Soc. **84**, 311—324, 1910.

W. G. Duffield, The effect of pressure upon arc spectra. Nr. 3: Silver; Nr. 4: Gold. Proc. Roy. Soc. **84**, 118—123, 1910.

W. J. Humphreys, Note on the pressure-shift of violet-sided spectral lines. Astrophys. Journ. **31**, 459—460, 1910.

A. S. King, The correspondence between Zeeman effect and pressure displacement for the spectra of iron, chromium and titanium. Astrophys. Journ. **31**, 433—458, 1910.

A. Stephenson, On displacements in the spectrum due to pressure. Phil. Mag. **20**, 788—790, 1910.

R. W. Wood, Eine neue strahlende Emission seitens des Funkens. Phys. Zeitschr. **11**, 823—826, 1910.

R. W. Wood, A new radiant emission from the spark. Phil. Mag. **20**, 707 bis 712, 1910.

J. W. Haferkamp, Das Intensitätsmaximum der Cyanbandengruppe λ 3883,558. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 19—36, 1910.

E. J. Evans, The absorption spectrum of iodine vapor at high temperatures. Astrophys. Journ. **32**, 1—16, 1910.

J. E. Purvis, The absorption spectra of aniline and its homologues as vapours as liquids and in solution. Journ. chem. soc. **97**, 1546 bis 1559, 1910.

S. R. Milner, The series spectrum of mercury. Phil. Mag. **20**, 636 bis 642, 1910.

F. Paschen, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra. III. (Genaue Messung von Wellenlängen jenseits 27000 Å.-E.) Ann. d. Phys. **33**, 717—738, 1910.

H. M. Randall, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra (Spektren von Silber, Kupfer, Cäsium, Rubidium, Strontium, Barium). Ann. d. Phys. **33**, 739—746, 1910.

J. M. Eder u. **E. Valenta,** Wellenlängen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. IV. Teil: Aluminium, Antimon, Barium, Beryllium, Blei, Cäsium, Kalzium usw. Wien. Ber. **119**, 519—613, 1910.

F. Exner u. **E. Haschek,** Zur Spektroskopie der seltenen Erden. Wien. Ber. **119**, 771—778, 1910.

B. Hasselberg, Untersuchungen über die Spektra der Metalle im elektrischen Flammenbogen. VIII. Spektrum des Urans. Svensk. Vet. Handl. **45**, Nr. 5, 1910.

R. von der Helm, Untersuchungen im langwelligen Teil des Stickstoffbandenspektrums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 405—422, 1910.

A. de Gramont, Sur la place des raies ultimes dans les séries spectrales. C. R. **151**, 308—311, 1910.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

P. Zeeman u. **B. Winawer,** Die magnetische Aufspaltung von Absorptionslinien im Zusammenhange mit dem Spektrum der Sonnenflecken. II. III. Phys. Zeitschr. **11**, 657—662, 880—886, 1910.

P. Zeeman and **Winawer,** The magnetic separation of absorption lines in connection with sun-spot spectra. Proc. Amsterdam **13**, 162—171, 1910.

H. Nagaoka, Longitudinal and transversal Zeeman effects in D-lines of sodium and green line of mercury. Proc. Tokio Math.-Phys. Soc. **5**, 272—278, 1910.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** A difference in the change of frequency between longitudinal and transversal Zeeman effects. Proc. Tokio Math.-phys. Soc. **5**, 278—284, 1910.

H. Nagaoka, A new type of nonet. Proc. Math.-Phys. Soc. **5**, 284—287, 1910.

H. Nagaoka, Phénomène de Zeeman longitudinal et transversal des raies D du sodium. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 121—132, 1910.

H. Nagaoka, Longitudinaler und transversaler Zeemaneffekt an den Quecksilberlinien 5461 und 5769 Å.-E. Phys. Zeitschr. **11**, 789—793, 1910.

G. J. Elias, On the Zeemaneffect for emission-lines in a direction oblique with regard to the lines of force. Proc. Amsterdam **13**, 391—394, 1910.

O. M. Corbino, Über das Majoranaphänomen in oszillatorischen Feldern und die von der Brownschen Bewegung herrührende der Orientierung entgegenwirkende Kraft. Phys. Zeitschr. **11**, 756—761, 1910.

M. Tenani, Sulla natura delle particelle ultramicroscopiche che intervengono nel fenomeno Majorana, e su un nuovo metodo di studio del campo magnetico. Replica al prof. O. M. Corbino. Lincei Rend. **19**, 178 bis 184, 1910.

C. Peterke, Untersuchungen über das Zeemanphänomen im sichtbaren Spektrum von Nickel und Palladium. 27 S. Diss. Halle 1909.

G. Vieth, Die magnetische Drehung der Polarisationsebene in flüssigen Kristallen. 29 S. Diss. Halle 1910.

L. Natanson, On the theory of double refraction induced by an electric or a magnetic field. Krak. Anz. 1910, 256—277.

P. Langevin, Sur les biréfringences électrique et magnétique. C. R. **151**, 475—478, 1910.

L. Tieri, Sulla birifrangenza magnetica. Cim. **20**, 21—28, 1910.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

A. Hofmann, Elektrometrische Messungen harter Röntgenstrahlen. 68 S. Diss. Halle 1910.

W. H. Bragg, Die Folgerungen aus der Korpuskulartheorie der γ- und Röntgenstrahlen und die Reichweite der β-Strahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **7**, 348—386, 1910.

W. H. Bragg, The consequences of the corpuscular hypothesis of the γ- and X-rays and the range of β-rays. Phil. Mag. **20**, 385—416, 1910.

Ch. G. Barkla and **J. Nicol**, X-ray spectra. Nat. **84**, 139, 1910.

Ch. G. Barkla, Typical of ionization by X-rays. Phil. Mag. **20**, 370 bis 379, 1910.

R. T. Beatty, The production of cathode particles by homogeneous Röntgen radiations and their absorption by hydrogen and air. Phil. Mag. **20**, 320—330, 1910.

W. Seitz, Geschwindigkeit von Elektronen, welche durch weiche Röntgenstrahlen erzeugt werden. Phys. Zeitschr. **11**, 705—708, 1910.

R. T. Beatty, On a dissymmetry in the emission of the cathode particles which are produced by homogeneous Röntgen radiations. Proc. Cambr. Soc. **15**, 492—494, 1910.

R. Whiddington, Preliminary note on the properties of easily absorbed Röntgen radiation. Proc. Cambr. Soc. **15**, 574—575, 1910.

E. Marx, Zweite Durchführung der Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 952—956, 1910.

M. Iklé, Werden Röntgenstrahlen gebeugt oder nicht? Himmel u. Erde **23**, 32—37, 1910.

F. Klingelfuß, Die Einrichtung zur Messung der Röntgenstrahlen mit dem Sklerometer. Phys. Zeitschr. **11**, 917—918, 1910.

J. H. Gardiner, Quantitative measurements of the conversion of cathode rays into Röntgen rays by anticathodes of different metals. Journ. Röntgen Soc. **6**, 83—93, 1910.

G. Rümelin, Anordnung zur Erzeugung von Röntgenstrahlen konstanter Intensität. Phys. Zeitschr. **11**, 908—909, 1910.

F. Soddy, On the absorption of the γ-rays of radium by different materials. Phil. Mag. **20**, 383—384, 1910.

R. D. Kleeman, On the absorption of γ-rays of radium by different materials. Phil. Mag. **20**, 248, 1910.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

R. D. Kleeman, On the shape of the atom. Phil. Mag. **20**, 229—238, 1910.

A. Vosmaer, Einiges über das periodische System. Chem. Weekblad **7**, 483—484, 1910.

F. H. Loring, Repeating figures in the atomic weight values. Chem. News **102**, 228—229, 1910.

J. E. Mills, Discussion of an article by Mr. A. H. Patterson on the probable electrical nature of chemical energy. Chem. News **102**, 77 bis 79, 1910.

J. F. Tocher, Periodicity of the properties of the elements. New arrangement. Journ. chem. soc. **98**, 773—774, 1910.

H. W. Schmidt, β-Strahlung und Atomgewicht. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 606—610, 1910.

J. A. Crowther, On the scattering of homogeneous β-rays and the number of electrons in the atom. Proc. Roy. Soc. **84**, 226—247, 1910.

F. Streintz, Über eine einfache Beziehung zwischen Atomgröße der Metalle und dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Ann. d. Phys. **33**, 436—440, 1910.

G. Tammann, Über den Polymorphismus in seiner Beziehung zur Molekularkonstitution der Flüssigkeiten. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 716 bis 720, 1910.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe, G. Urbain, Report of the international committee on atomic weights 1911. Journ. chem. soc. **97**, 1861—1865, 1910.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

F. Foerster, Über das Verhalten von Zinnanoden in Natronlauge. (Nach Versuchen von M. Dolch.) Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 599—606, 1910.

G. v. Hevesy, Über die Elektrolyse in Pyridin gelöster Erdalkalijodide. Zeitschr. f. Elektrochem. **16**, 672—673, 1910.

E. H. Lampe, Beiträge zur Alkalichlorid-Elektrolyse. Über den Einfluß

der Salze des Urans, des Wolframs, des Molybdäns, des Vanadins und der Phosphorsäure. 64 S. Diss. Technische Hochschule Berlin 1910.

K. Brand, Über die elektrochemische Reduktion organischer Halogenverbindungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 669—671, 1910.

F. Streintz, Gasentwicklung und Kapazität des Bleiakkummulators. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 747—754, 1910.

A. Kailan, Über die Funkenerscheinungen an den Elektroden bei der Elektrolyse geschmolzener Salze. Zeitschr. f. anorg. Chem. **68,** 141 bis 159, 1910.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

A. Moser u. **N. Isgarischew,** Ein Beitrag zur Kenntnis der chemischen Wirkung der stillen elektrischen Entladung. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 613—620, 1910.

E. Comanducci, Über die Wirkung der dunklen elektrischen Entladungen auf einige Mischungen von Gasen und Dämpfen. Gazz. chim. ital. **40,** 600—602, 1910.

D. H. Kabakjian, The formation of ozone by the silent discharge. Phys. Rev. **31,** 122—134, 1910.

F. Haber, A. Koenig u. **E. Platou,** Über die Bildung von Stickoxyd im Hochspannungsbogen. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 759—769, 1910.

F. Haber u. **E. Platou,** Über die Stickoxydbildung aus Luft mittels elektrischer Wechselstromentladungen größter Frequenz. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 796—803, 1910.

W. Holwech u. **A. Koenig,** Über die Stickoxydausbeute bei der Luftverbrennung im gekühlten Gleichstromlichtbogen. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 803—810, 1910.

F. Haber u. **W. Holwech,** Einige Versuche über die Stickoxydbildung aus Luft im Lichtbogen unter Druck. Zeitschr. f. Elektrochem. **16,** 810 bis 813, 1910.

R. Seeliger, Ionenadsorption am fallenden Wassertropfen. Ann. d. Phys. **33,** 431—435, 1910.

J. Koenigsberger u. **J. Kutschewski,** Über photographische Wirkung der Kanalstrahlen und damit verbundene Erscheinungen. Phys. Zeitschr. **11,** 666—668, 1910.

L. Houllevigue, Études sur les projections cathodiques. Ann. chim. phys. **21,** 197—209, 1910.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

K. v. Wesendonk, Über Thermodynamik photochemischer Vorgänge. Phys. Zeitschr. **11,** 761—763, 1910.

A. Benrath, Über reine und kombinierte photochemische Reaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **74,** 115—122, 1910.

E. v. Bahr, Über die Zersetzung des Ozons durch ultraviolettes Licht. Ann. d. Phys. **33,** 598—606, 1910.

K. Stöckl, Zerlegung des Wassers durch ultraviolette Sonnenstrahlen. Umschau 1910, 472—473.

A. Tian, Sur l'action des rayons ultraviolets sur la gelatine. C. R. **151**, 219—220, 1910.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. VI. Mem. di Bologna **6**, 11—46, 1908/1909.

P. J. Montagne, Chemische Veränderungen organischer Verbindungen unter dem Einfluß des Lichtes. Chem. Weekblad **7**, 551—569, 1910.

H. Bierry, V. Henri et **A. Ranc,** Action des rayons ultraviolets sur certains hydrates de carbone. C. R. **151**, 316—318, 1910.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Décomposition photochimique des alcools, des aldéhydes, des acides et des cétones. C. R. **151**, 478—481, 1910.

The Svedberg, Über die Bildung dispersiver Systeme durch Bestrahlung von Metallen mit ultraviolettem Licht und mit Röntgenstrahlen. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **8**, Nr. 32, 1910.

G. Kümmell, Die Beschleunigung des Ausbleichens von Farbstoffen durch aromatische Verbindungen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 54—60, 1910.

B. Schwezow, Über Oxydation der Jodwasserstoffsäure unter der Einwirkung des Lichtes. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 219—222, 1910.

B. Schwezow, Über den Temperaturkoeffizienten beim Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 65 bis 70, 1910.

L. Mascarelli, Azione della luce sull' aldeide benzoica in presenza di iodio. Lincei Rend. **19**, 300—302, 1910.

W. D. Bancroft, The photographic plate. IV. Journ. phys. chem. **14**, 620 bis 650, 1910.

Ch. F. Brush, Photographic photometry and some interesting photographic phenomena. Phys. Rev. **31**, 241—251, 1910.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

N. R. Campbell, The nomenclature of radioactivity. Nat. **84**, 203—204, 1910.

E. Rutherford, Radium standards and nomenclature. Nat. **84**, 430 bis 431, 1910.

Cl. Schaefer, Die Theorie der radioaktiven Erscheinungen. Zeitschr. d. Ver. d. Ing. **54**, 1726—1732, 1910.

H. W. Schmidt u. **P. Cermak,** Beitrag zur Frage über den Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung radioaktiver Substanzen. II. Phys. Zeitschr. **11**, 793—800, 1910.

B. D. Steele, An attempt to determine the supposed change in weight accompanying the radioactive disintegration of radium. Nat. **84**, 428, 1910.

L. Southerns, A determination of the ratio of mass to weight for a radioactive substance. Proc. Roy. Soc. **84,** 325—344, 1910.

N. Campbell, Über Schweidlersche Schwankungen. Phys. Zeitschr. **11,** 826—833, 1910.

E. Meyer, Über Schweidlersche Schwankungen. (Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Norman Campbell.) Phys. Zeitschr. **11,** 1022, 1910.

A. Becker, Ein neuer Emanationsmeßapparat für direkte Ablesung. Zeitschr. f. Instrkd. **30,** 293—302, 1910.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

W. Duane, Sur le dégagement de chaleur dans un mélange de radium et d'un sel phosphorescent. C. R. **151,** 379—381, 1910.

W. Duane, Sur l'énergie du radium. C. R. **151,** 471—473, 1910.

L. Wertenstein, Sur les projections radioactives. C. R. **151,** 469—471, 1910.

J. N. Brown, Rate of emission of α-particles from uranium and its products. Proc. Roy. Soc. **84,** 151—154, 1910.

H. Geiger and **E. Rutherford,** The number of α-particles emitted by uranium and thorium and by uranium minerals. Phil. Mag. **20,** 691 bis 698, 1910.

F. Soddy, The rays and product of uranium X. II. Phil. Mag. **20,** 342 bis 345, 1910.

L. Kolowrat, Sur les rayons β du radium à son minimum d'activité. C. R. **151,** 525—528, 1910.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

J. N. Brown, Rate of emission of α-particles from uranium and its products. Proc. Roy. Soc. **84,** 151—154, 1910.

F. Soddy, The relation between uranium and radium. V. Phil. Mag. **20,** 340—342, 1910.

F. Soddy and **R. Pirret,** The ratio between uranium and radium in minerals. Phil. Mag. **20,** 345—349, 1910.

F. Soddy, The rays and product of uranium X. II. Phil. Mag. **20,** 342 bis 345, 1910.

F. Soddy, The ratio between uranium and radium in minerals. Nat. **84,** 296—297, 1910.

A. S. Russell, The ratio between uranium and radium in minerals. Nat. **84,** 238—239, 1910.

Mme P. Curie, Measurement of radium by its emanation. Le Rad. **7,** 65 bis 70, 1910.

W. Ramsay et **R. Wh. Gray,** La densité de l'émanation du radium. C. R. **151,** 126—128, 1910; Ann. chim. phys. **21,** 145—148, 1910.

Mme P. Curie et **A. Debierne,** Sur le radium métallique. C. R. **151**, 523 525, 1910.

E. Ebler, Über Versuche zur Darstellung des metallischen Radiums. Chem. Ber. **43**, 2613—2618, 1910.

J. Satterly, Some experiments on the absorption of radium emanation by coconut charcoal. Phil. Mag. **20**, 778—788, 1910.

H. Sirk, Versuche über die kathodische Abscheidung radioaktiver Substanzen aus einer Lösung der Radiumrestaktivität. Wien. Ber. **119**, 937—948, 1910.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

C. Doelter u. **H. Sirk,** Über den verschiedenen Einfluß der α-, β- und γ-Strahlen auf die Farben fester Körper. Wien. Ber. **119**, 1091 bis 1100, 1910.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

J. Joly, The amount of thorium in sedimentary rocks. I. Calcareous and dolomitic rocks. Phil. Mag. **20**, 125—128, 1910.

J. Joly, The amount of thorium in sedementary rocks. II. Arenaceous and argillaceous rocks. Phil. Mag. **20**, 353—357, 1910.

R. J. Strutt, The accumulation of helium in geological time. IV. Proc. Roy. Soc. **84**, 194—196, 1910.

R. J. Strutt, Helium and geological time. Nat. **85**, 6, 1910.

R. J. Strutt, On the radium content of basalt. Proc. Roy. Soc. **84**, 377 bis 379, 1910.

R. J. Strutt, Measurements of the rate at which helium is produced in thorianite and pitchblende with a minimum estimate of their antiquity. Proc. Roy. Soc. **84**, 379—388, 1910.

C. Doelter u. **H. Sirk,** Beitrag zur Radioaktivität der Minerale. Monatsh. f. Chem. **31**, 319—328, 1910.

E. H. Büchner, Investigations on the radium content of rocks. I. Proc. Amsterdam **13**, 359—365, 1910.

A. L. Fletcher, On the radioactivity of the rocks of the Transandine Tunnel. Phil. Mag. **20**, 36—45, 1910.

G. Kernot, Sulla presenza di elementi radioattivi in alcune incrostazioni delle fumarole de Vesuvio. Rend. di Napoli **16**, 48—50, 1910.

A. Piutti e **G. Magli,** Sulla radioattività dei prodotti della recente eruzione dell' Etna. Rend. di Napoli **16**, 159—161, 1910.

F. Gube, Radioaktive Emanationen des Bodens der Umgegend von Halle. 52 S. Diss. Halle 1910.

D. Isitani and **K. Manabe,** Radioactivity of hot springs in Yugawara, Izusan and Atami. Proc. Tokyo Soc. **5**, 226—249, 1910.

A. Schweitzer, Sur la radioactivité des sources minérales de la Suisse

(contenu d'emanation de l'eau). Deuxième communication. Arch. sc. phys. et nat. **30**, 46—66, 1910.

J. Satterly, Investigations on the radium content of the waters of the Cam Cambridge tap water and some varieties of charcoal. Proc. Cambr. Soc. **15**, 540—544, 1910.

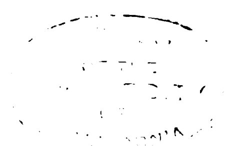
Th. Wulf, Beobachtungen über die Strahlung hoher Durchdringungsfähigkeit auf dem Eiffelturm. Phys. Zeitschr. **11**, 811—813, 1910.

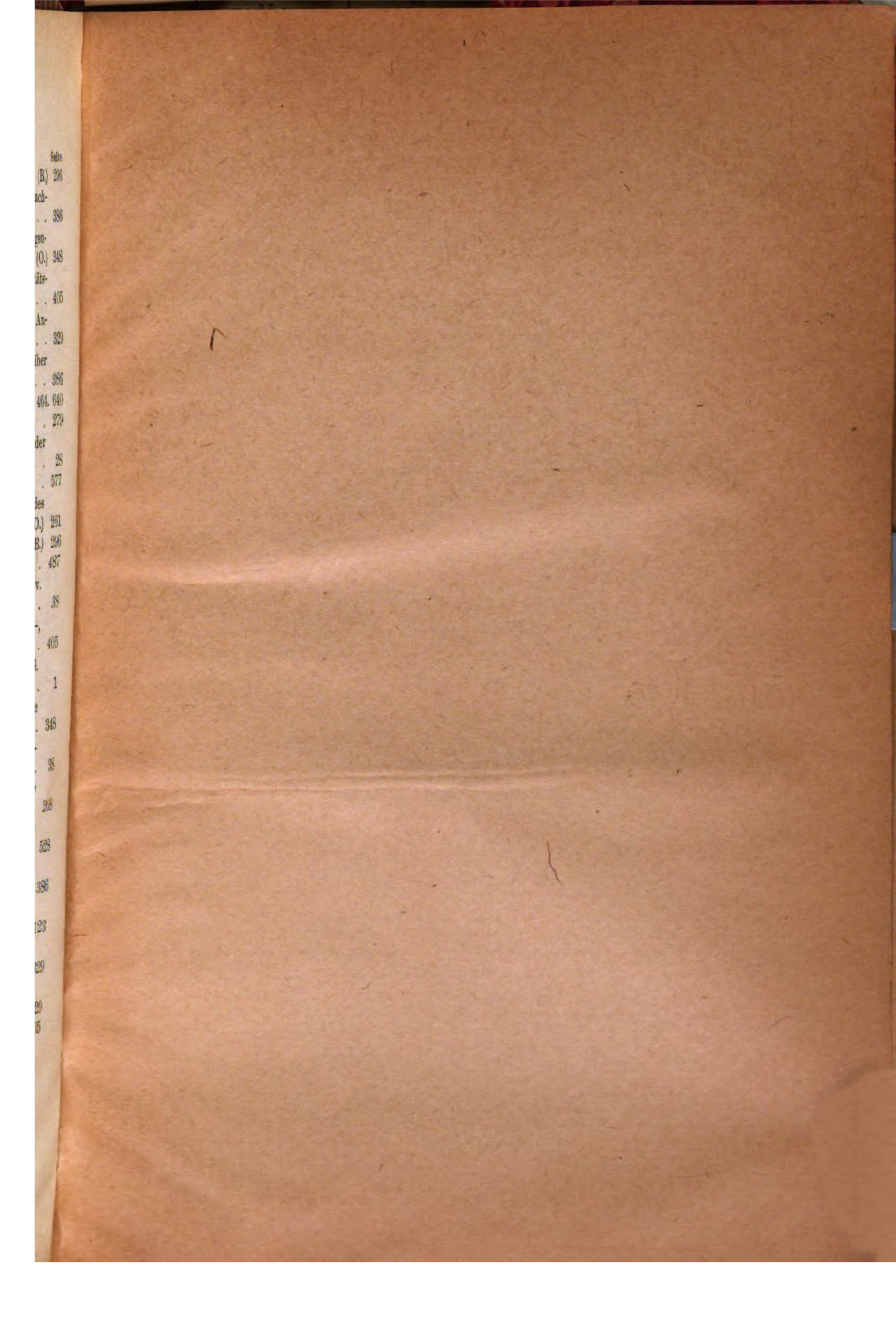
J. Satterly, On the amount of radium emanation in the lower regions of the atmosphere and its variation with the weather. Phil. Mag. **20**, 1—36, 1910.

Autoren- und Sachregister.

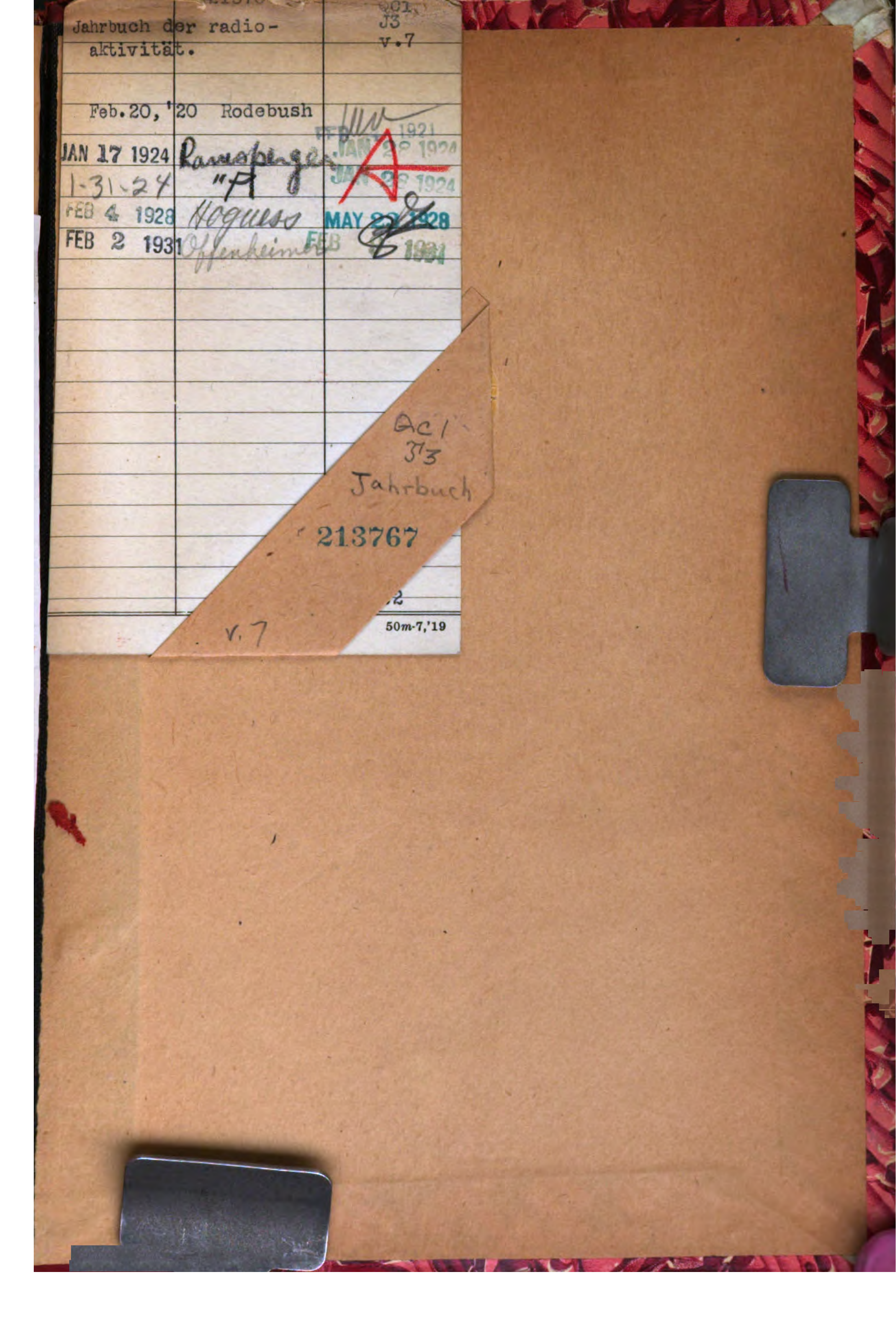
(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht.)

Druck von August Pries in Leipzig.








Jahrbuch der radio-
aktivität.
QC1
J3
v.7
Feb.20, '20 Rodebush
JAN 17 1924
1-31-24
FEB 4 1928 Hoguess
MAY 2 1928
FEB 2 1931 Offenheimer
QC1
J3
Jahrbuch
213767
v.7
50m-7,'19

